

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C08J 3/24

(11) 공개번호 특2001-0086131
(43) 공개일자 2001년09월07일

(21) 출원번호	10-2001-7007754		
(22) 출원일자	2001년06월19일		
번역문제출일자	2001년06월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP1999/07330	(87) 국제공개번호	WO 2000/39197
(86) 국제출원출원일자	1999년12월27일	(87) 국제공개일자	2000년07월06일
(81) 지정국	국내특허 : 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스		
(30) 우선권주장	1998-369972 1998년12월25일 일본(JP)		
	1998-369974 1998년12월25일 일본(JP)		
(71) 출원인	미즈미카가쿠 가부시카가이사 사토 아키오		
(72) 발명자	일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세찌 3쵸오메 2반 5고 마치다카츠히코 일본국치바켄이치하라시유슈다이니시2-4-1C-32-102 후카와스스무 일본국카나가와켄 히라츠카시후다바쵸9-18 후지모리야스코 일본국치바켄이치하라시유슈다이니시3-2 오가와신지 일본국카나가와켄 요코하마시코호쿠쿠후토오쵸1311-1-106 카토토시오 일본국사이타마켄카와구치시시바5105-9 스케가와마코토 일본국카나가와켄 요코하마시마오바쿠마츠카제다이27-16 이리자토요시히로 일본국치바켄이치하라시유슈다이니시2-4-1D-1-101		
(74) 대리인	신중훈, 임옥순		

심사청구 : 있음

(54) 가교폴리머의 연속식 제조방법 및 제조장치

요약

가교폴리머의 연속식 제조방법이 개시되어 있다. 이 방법은, 한쪽의 공급유로(라인 A)로부터 공급한 액상의 미가교폴리머와, 다른 쪽의 공급유로(라인 B)로부터 공급한 액상의 가교제를, 합류혼합부위(M)에 있어서 연속적으로 혼합해서, 연속적으로 가교반응시키는 공정; 및 송출유로(라인 C)로부터 연속적으로 가교반응생성물인 가교폴리머를 송출회수하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다. 또, 이러한 공급유로, 합류혼합부위 및 송출유로를 구비한 제조장치도 개시되어 있다. 이를 제조방법 및 제조장치에 의하면, 높은 생산성으로, 높은 흡수량을 발현할 수 있는 가교폴리머를 연속적으로 제조하는 것이 가능하다.

도면

도1

도2

도3

본 발명은 가교폴리머의 연속식 제조방법 및 그 제조방법을 실시하는 데 적합한 가교폴리머의 연속식 제조장치에 관한 것이다. 여기서, 가교폴리머는, 특히 제한되는 것은 아니나, 바람직한 예로서, 가교폴리마스파라긴산계 수지나 그 전구체(중간체), 즉 가교폴리숙신이미드를 예시할 수 있다.

본 발명에 의한 가교폴리머의 제조방법이나 제조장치는, 예를 들면, 제조공정의 용적효율이 우수하고, 제조가 연속적인 점에서 우수하며, 또, 높은 생산성으로 가교폴리머를 제공하는 것이 가능하다.

본 발명의 전형적인 실시형태인 가교폴리마스파라긴산계 수지나 가교폴리숙신이미드의 제조방법이나 제조장치에 의해, 분해성 및/또는 생분해성을 지닌 흡수성 수지 등을 높은 생산성으로 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 현재까지 흡수성이 우수한 고흡수성 수지를 제공하는 것이 가능하다.

환경기술

이하, 본 발명의 전형적인 실시형태인 가교폴리마스파라긴산계 수지나 가교폴리숙신이미드의 제조장치나 제조방법에 관한 종래기술에 대해서 설명한다.

고흡수성 가교수지는, 자체 중량의 수십배에서 수천배의 물을 흡수할 수 있는 수지이다. 이러한 고흡수성 가교수지는, 종이기저지, 생리용품, 모유패드, 1회용 면지류는 겔레 등의 위생용품; 상처보호용 드레싱재, 의료용 언더패드, 찰진약 등의 의료용품; 페트용 시트, 휴대용 토일렛(toilets), 결형 방한재, 결형 방취제, 고흡수성 섬유, 사용하고 버리는 주머니난로 등의 생활용품; 삼푸, 헤어세팅용 젤, 보습제 등의 화장용품; 농·원예용 보수재, 잘린 꽃의 연명제, 꽃의 발포제(잘린 꽃의 고정화제), 육모용 모판, 수경재배성장시트, 중자태이프, 유체파종용 매체, 농업용 결로방지시트 등의 농·예용품; 식품접시용의 선도유지재, 드립흡수성 시트 등의 식품포장재료; 보냉재, 신선야채운반용 흡수성 시트 등의 운반용 자재; 건축용 동결방지재료, 토목·건축용의 실패재, 실패공법의 일수(lost circulation)방지재, 콘크리트표면화재, 가스켓, 패킹 등의 토목건축자재; 광파이버, 전자기기 등의 실패재, 통신케이블용 지수재, 임크젯용 기록용지 등의 전기전자기기용 자재; 오니용고체, 가솔린, 유류의 탈수 혹은 수분제거제 등의 수처리제; 날염용 사이징제; 수평항성 완구; 인공눈(눈) 등의 촉각인 보아에 사용되고 있다. 또, 그들의 약품서방성(徐放性)을 이용해서, 서방성 비료, 서방성 농약, 서방성 약제 등의 용도도 기대되고 있다. 또한, 그들의 천수성을 이용해서, 습도조정제로서의 용도가 기대되고 있고; 또, 전하유지성을 이용해서 대전방지제로서의 용도도 기대되고 있다.

그러나, 종래, 상기 용도로 사용되고 있는 것은, 주로 마크릴산계의 고흡수성 가교수지이다. 마크릴산계의 고흡수성 가교수지는, 생분해성을 거의 지니지 않으므로, 사용후 폐기된 경우에, 각종 환경문제의 원인으로 될 가능성이 지적되고 있다.

따라서, 근년, 생분해성 수지가 주목되고 있고, 종래의 비생분해성 수지의 대체물로서, 고흡수성 가교수지에 있어서도 생분해성을 지닌 수지를 사용하는 것이 제안되어 있다. 그 일례로서, 폴리아미노산을 가교해서 얻어질 수 있는 수지가 주목되고 있다. 폴리아미노산수지는 생분해성을 지니므로, 지구환경에 적합하고, 또, 생체내에 흡수되어도 효소작용에 의해 소화흡수되고, 또한 생체내에서의 항원성을 나타내지 않아, 그 대사산물도 독성이 없는 것이 명백하게 되어 있으므로, 인체에 대해서도 안전한 소재이다.

이와 같은 수지의 기재예로서, 폴리-γ-글루탐산에 γ-선을 조사해서 고흡수성을 지닌 수지를 제조하는 방법이 고분자논문집(The Journal of the Society of Polymer Science, Japan), 50권(10호), 755쪽(1993년)에 보고되어 있다. 그러나, 공업적인 관점으로부터는, 이 기술에 이용하는 ⁶⁰Co조사설비는, 방사능의 처단을 행하기 위해서는, 크기가 상당히 큰 설비가 필요하고, 또, 그 관리에도 충분한 배려가 필요하므로 실용적이지는 않다.

또, 산성 아미노산을 가교시켜서 하이드로겔을 얻는 방법이 아카마츠 등에 의해 일본국 공개특허 소 52-41309호(미국 특허 제 3,948,863호 공보에 상당함)에 보고되어 있다. 또한, 가교아미노산수지를 고흡수성 폴리머로서 사용하는 것이 시케스(Sikes) 등에 의해 일본국 특표평(PCT) 6-506244호(국제특허 공개 WO92/17252호에 상당함)에 보고되어 있다. 그러나, 이들 수지는, 흡수성이나 염수흡수성이 충분하지 않아 실용적이지는 않았다.

가교폴리마스파라긴산의 제조방법으로서, 폴리숙신이미드용액과 가교제를 이용해서 가교폴리숙신이미드를 제조하고, 또, 이미드고리를 가수분해해서 가교폴리마스파라긴산을 얻는 방법이 개시되어 있다[일본국 공개특허 평 7-224163호(미국 특허 제 5,461,085호에 상당함)]. 이 제조방법은, 높은 흡수성과 수율을 얻을 수 있는 반면, 가교반응을 교반조에서 행할 경우에는, 가교반응의 진행에 따라, 교반조내에서 덩어리형상의 겔화가 일어나, 교반불능으로 되거나, 반응기내벽에의 생성물고착 등에 의해서, 생산성이 현저하게 낮아진다고 하는 문제가 있었다. 이와 같은 덩어리형상의 겔화는, 공업적으로 바람직한 실시형태인 연속적인 제조의 실시를 방지하므로, 우수한 생산성으로 가교폴리마스파라긴산을 제조하는 것은 곤란하다. 또, 장치규모가 증대할 수록 보다 큰 체적을 지닌 덩어리형상의 겔이 생성되어 버리므로, 장치 설계도 매우 곤란하였다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해, 계내에 폴리숙신이미드에 대한 반응매(poor solvent)를 첨가해서, 가교를 행하는 방법도 개시되어 있다[일본국 공개특허 평 9-169840호 공보]. 이 방법에 의하면, 덩어리형상의 겔화를 방지할 수 있고, 또, 연속적인 제조도 가능해진다고 하는 이점은 있으나, 경우에 따라, 적어도 이하의 (1) 내지 (5)의 문제가 있었다:

- (1) 반응매의 사용량이 많으면, 가교반응이 충분히 균일한 상태에서는 실시될 수 없으므로, 균일성이 양호한 상태에서 가교반응을 실시할 경우보다도 고흡수성 수지의 성능 및/또는 수율이 저하된다.
- (2) 반응매의 사용량이 많으면, 덩어리형상의 겔화는 방지될 수 있으나, 용적효율은 저하되어 버린다.
- (3) 반응매의 사용량이 많으면, 가교반응물의 농도가 낮은 것에 기인해서 가교반응의 진행이 느려져, 가교반응에 긴 시간을 요하므로, 대형의 장치가 필요하게 된다.

(4) 반응매의 사용량이 적으면, 가교반응혼합물의 점성이 높아져, 교반이 곤란해진다.

(5) 반응매의 첨가량이 적절하지 않은 경우나, 교반이 불충분한 경우에는, 국소적으로 덩어리형상의 결화가 일어나 버린다.

발명의 개시

본 발명의 목적은, 상술한 종래 기술의 문제를 해결할 수 있는 가교폴리머의 연속식 제조방법 및 제조장치를 제공하는 데 있다.

가교폴리머는 특히 제한되는 것은 아니나, 바람직한 예로서는, 가교폴리아스파라긴산계 수지나, 그 전구체(중간체), 즉, 가교폴리숙신이미드를 예시할 수 있다.

보다 상세하게는, 본 발명의 목적은, 예를 들면, 제조공정의 용적효율이 우수하고, 제조가 연속적인 점에서 우수하고, 높은 생산성으로 가교폴리머를 제조할 수 있는 가교폴리머의 연속식 제조방법 및 제조장치를 제공하는 데 있다. 또, 구체적으로는, 분해성 및/또는 생분해성을 지닌 고흡수성 수지 등인 가교폴리아스파라긴산계 수지나 그 전구체(중간체)로서의 가교폴리숙신이미드를 높은 생산성으로 제조하는 것이 가능한 폴리아스파라긴산계 수지나 가교폴리숙신이미드의 연속식 제조방법 및 제조장치를 제공하는 데 있다.

또, 본 발명의 다른 목적은, 겔상태 등의 폭넓은 성상의 가교반응생성물의 제조에 높은 생산성으로 대응할 수 있고, 예를 들면, 가교폴리아스파라긴산계 수지를, 높은 생산성으로 제조할 수 있는 제조방법 및 제조장치를 제공하는 데 있다.

또한, 본 발명의 또다른 목적은, 현저한 흡수성을 지닌 폴리아스파라긴산계 수지의 고흡수성 수지나 그 전구체(중간체), 즉, 가교폴리숙신이미드의 제조방법 및 제조장치를 제공하는 데 있다.

본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 높은 흡수량을 발현할 수 있는 가교폴리아스파라긴산계 수지를 제조할 때, 특정의 라인 A 내지 C를 이용해서 그 가교반응을 행함으로써, 종래, 회피되는 대상이었던 겔상태를 포함해서 폭넓은 성상의 가교반응생성물에 대응해서, 우수한 생산성으로 가교폴리아스파라긴산계 수지를 제조할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉, 본 발명은, 미가교폴리머와 가교제를 혼합해서 가교반응을 행하는 가교폴리머의 제조방법에 있어서, 한쪽의 공급유로(라인 A)로부터 공급한 액상의 미가교폴리머와, 다른 쪽의 공급유로(라인 B)로부터 공급한 액상의 가교제를, 합류혼합부위(M)에 있어서 연속적으로 혼합해서, 연속적으로 가교반응시키는 공정; 및 송출유로(라인 C)로부터 연속적으로 가교반응생성물인 가교폴리머를 송출회수하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법이다.

또, 본 발명은, 액상의 미가교폴리머를 공급하는 한쪽의 공급유로(라인 A), 액상의 가교제를 공급하는 다른 쪽의 공급유로(라인 B), 합류혼합부위(M) 및 가교폴리머를 송출하는 유로(라인 C)를 포함해서 구성되고, 또한, 상기 합류혼합부위(M)는, 상기 한쪽의 공급유로(라인 A)로부터 공급한 액상의 미가교폴리머와, 상기 다른 쪽의 공급유로(라인 B)로부터 공급한 액상의 가교제를 연속적으로 혼합해서, 연속적으로 가교반응을 행하는 기능을 지니고, 송출유로(라인 C)는, 가교반응생성물인 가교폴리머를 연속적으로 송출회수하는 기능을 지닌 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조장치이다.

발명의 상세한 설명

발명을 실시하기 위한 최량의 형태

이하에 있어서, 본 발명의 전형적인 실시형태인 가교폴리아스파라긴산계 수지나 가교폴리숙신이미드의 제조방법 및 제조장치에 대해서 설명하나, 이하의 설명은, 본 발명에 있어서의 '가교폴리머'를, '가교폴리아스파라긴산계 수지'나 '가교폴리숙신이미드'만으로 좁게 해석할 근거로 되는 것은 아니다.

[가교폴리머 및 미가교폴리머]

여기서 사용하는 '가교폴리머'란, 미가교폴리머의 적어도 일부에 가교제를 반응시켜서 형성된 가교구조를 지닌 폴리머이다. 이 미가교폴리머는, 천수성 폴리머인 것이 바람직하고, 또, 수용성 폴리머인 것이 보다 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서의 미가교폴리머는, 고흡수성 폴리머 및/또는 고흡수성 폴리머전구체인 것이 바람직하다. '미가교폴리아미노산유도체'란 용어의 개념은, 미가교폴리숙신이미드를 포함하는 것이다.

본 발명에 있어서의 가교폴리머는, 천수성 가교폴리머인 것이 바람직하고, 또, 수용성 폴리머인 것이 바람직하다. 또, 본 발명에 있어서의 천수성 가교폴리머는, 고흡수성 폴리머 및/또는 고흡수성 폴리머전구체인 것이 바람직하다. '고흡수성 폴리머전구체'란 용어의 개념은, 가교폴리숙신이미드를 포함하며, '고흡수성 폴리머'란 용어의 개념은, 가교폴리아스파라긴산을 포함한다.

또, 본 발명에 있어서의 가교폴리머는, 가교폴리아미노산유도체인 것이 바람직하다. '가교폴리아미노산유도체'란 용어는 가교폴리숙신이미드나 가교폴리아스파라긴산을 포함한다.

구체적으로 설명하면, 본 발명에 의한 가교폴리머의 바람직한 실시형태로서, 예를 들면, 가교폴리아스파라긴산, 가교폴리숙신이미드 등을 들 수 있고, 미가교폴리머의 바람직한 실시형태로서는, 예를 들면, 폴리숙신이미드 등을 들 수 있다.

[가교폴리아스파라긴산계 수지]

본 발명에 있어서의 가교폴리머의 구체예인 가교폴리아스파라긴산계 수지에 대해서 설명한다. 가교폴리아스파라긴산계 수지는, 그 구조상으로부터, 크게 분류하면, 주사슬기본골격부분, 겔사슬부분 및 가교부분으로 이루어진다. 이하, 이들 부분을 (1) 내지 (3)에 설명한다.

(1) 가교폴리아스파라긴산계 수지의 주사슬 기본골격구조

본 발명에 있어서 제조되는 가교폴리아스파라긴산계 수지의 주사슬 기본골격의 반복단위는, 아스파라긴산 잔기 단독으로 구성되어도 되고, 아스파라긴산과 아스파라긴산이외의 아미노산과의 공중합체이어도 된다. 또, 본 발명에서는, 결합양식에 관계없이, 폴리머종의 아스파라긴산으로 이루어진 반복단위부분을 '아스파라긴산잔기'라 칭한다.

아스파라긴산이외의 아미노산의 구체예로서는, 예를 들면, 아스파라긴산이외의 19종의 필수아미노산, L-오르니틴, 알린의 α -아미노산, β -알라닌, γ -아미노부티르산, 중성 아미노산, 산성 아미노산, 산성 아미노산의 ω -에스테르, 염기성 아미노산, 염기성 아미노산의 N-환체, 아스파라긴산-L-페닐알라닌 2량체 (아스파탐) 등의 아미노산 및 아미노산유도체; L-시스테인산 등의 아미노술폰산 등을 들 수 있다. α -아미노산은, 광학활성체 (L-체 또는 D-체)이어도, 라세미체이어도 된다.

주사슬의 기본골격의 반복단위가 공중합체로 이루어진 경우에는, 블록공중합체, 랜덤공중합체 또는 그레프트공중합체의 어느 것이어도 된다.

아스파라긴산잔기로 이루어진 반복단위는, 특히 한정되지 않지만, 분자를 구성하는 반복단위의 총수에 대해서, 통상, 1몰% 이상이 바람직하고, 10몰% 이상이 보다 바람직하다.

가교폴리아스파라긴산계 수지의 주사슬골격구조의 반복단위로서는, 높은 흡수성을 지닌다고 하는 점에서, 아스파라긴산잔기 단독 또는 아스파라긴산과 글루탐산 혹은 리신과의 공중합체로 구성되는 것이 바람직하고, 공업적 생산의 점에서, 상기 반복단위가 아스파라긴산잔기 단독으로 이루어진 것이 특히 바람직하다.

또, 폴리아스파라긴산의 주사슬기본골격에서는, 주사슬의 아미드결합이 α -결합인 경우와, β -결합인 경우가 있다. 폴리아스파라긴산 또는 그 공중합체의 경우에는, 아스파라긴산 혹은 공중합체단위의 아미노산기 등과, 아스파라긴산의 α -카르복실기와 결합한 경우가 α -결합이고, 아스파라긴산 혹은 공중합체단위의 아미노산기 등과, 아스파라긴산의 β -카르복실기와 결합한 경우가 β -결합이다. 이 폴리아스파라긴산의 경우의 α -결합과 β -결합은, 통상 존재해서 존재한다. 본 발명에서는, 그 결합양식은 특히 한정되지 않는다.

폴리머의 결사슬부분 및 가교부분은, 기본적으로 폴리아스파라긴산의 카르복실기가 치환된 카르복시산유도체이다. 이들 결사슬부분 및 가교부분의 상세를 이하에 설명한다.

(2) 가교폴리아스파라긴산계 수지의 결사슬부분의 구조

가교폴리아스파라긴산계 수지의 결사슬부분에는, 가교폴리숙신이미드의 이미드고리를 가수분해에 의해 개환해서 생성되는 구조를 지니고, 이 가수분해에 의해 생성된 카르복실기를 함유한다. 또, 가교폴리아스파라긴산계 수지는, 다른 치환기를 1개 이상 지닌 결사슬부분을 함유해도 된다. 이러한 다른 치환기로서는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 수산기, 아미노기, 메르캅토기, 카르복실기, 술폰산기, 포스포산기, 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기 등을 1개 이상 함유하는 펜던트기를 들 수 있다. 또, 이러한 펜던트기는, 특정한 치환기를 지니지 않는 알킬기, 아릴알킬기 및/또는 아릴기이어도 된다. 이들 펜던트기는, 바람직하게는 폴리아스파라긴산잔기와 아미드결합, 에스테르결합, 티오에스테르결합 등을 통해 결합된 것이다.

가수분해에 의해 생성된 카르복실기는, 유리(free)형태이어도 염의 형태이어도 된다. 염을 형성할 수 있는 이온의 구체예로서는, 예를 들면, 나트륨, 칼륨, 리튬이온 등의 금속이온; 암모늄, 테트라메틸암모늄, 데트라에틸암모늄,

데트라프로필암모늄, 테트라부틸암모늄, 테트라펜틸암모늄, 테트라헥실암모늄,

에틸테트라메틸암모늄, 트리메틸프로필암모늄, 부틸트리메틸암모늄,

펜틸트리메틸암모늄, 헥실트리메틸암모늄, 시클로헥실트리메틸암모늄,

벤질트리메틸암모늄, 트리에틸프로필암모늄, 트리에틸부틸암모늄,

트리에틸펜틸암모늄, 트리에틸헥실암모늄, 시클로헥실트리에틸암모늄,

벤질트리메틸암모늄이온 등의 암모늄이온; 트리메틸아민, 트리에틸아민,

트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리에탄올아민,

트리프로판올아민, 트리부탄올아민, 트리펜탄올아민, 트리헥산올아민,

디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민,

디시클로헥실아민, 디벤질아민, 에틸메틸아민, 메틸프로필아민, 부틸메틸아민,

메틸펜틸아민, 메틸헥실아민, 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민,

펜틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 헥사데실아민이온 등의 아민이온 등을 들 수 있다.

이온의 원자량 또는 분자량이 커지면, 상대적으로 단량체단위당의 분자량이 커져, 단위중량당의 흡수량이 적어지므로, 이온이 원자량 또는 분자량은 적은 쪽이 보다 바람직하다. 또, 사람의 피부 등에 접촉할 가능성이 있는 경우에는, 독성이 낮은 쪽이 바람직하다. 이를 관점에서, 나트륨, 칼륨, 리튬, 암모늄 또는 트리에탄올아민이온을 사용하는 것이 바람직하고, 또한, 나트륨 또는 칼륨이온을 사용하는 것이 비염의 관점에서도 특히 바람직하다.

(3) 가교폴리아스파라긴산계 수지의 가교부분의 구조

가교폴리아스파라긴산계 수지의 가교부분은, 그들의 분자구조에 대해서 특히 한정되지 않는다. 가교폴

리아스파라긴산계 수지의 가교부분은, 폴리머주사술의 기본골격과의 '결합부분'과, 이를 결합부분을 함께 가교하는 '연결부분'으로 나누어서 이해하는 것이 가능하다.

가교폴리아스파라긴산계 수지의 가교부분의 '연결부분'은 특히 한정되지 않는다. 그 구체예로서는, 예를 들면, 아미드결합, 에스테르결합 또는 티오에스테르결합으로 이루어진 구조를 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고, 복수의 구조가 혼재하고 있는 것이어도 된다.

한편, 가교폴리아스파라긴산계 수지의 가교부분의 '연결부분'은 특히 한정되지 않는다. 연결부분은, 무치환의 것이어도 되고, 치환기로 치환되어 있어도 된다. 이러한 치환기로서는, 탄소원자수 1 내지 18의 선형상 혹은 분기형상의 알킬기, 탄소원자수 3 내지 8의 시클로알킬기, 아랄킬기, 치환 혹은 무치환의 페닐기, 치환 혹은 무치환의 나프틸기, 탄소원자수 1 내지 18의 선형상 혹은 분기형상의 알콕시기, 아랄킬옥시기, 페닐티오기, 탄소원자수 1 내지 18의 선형상 혹은 분기형상의 알킬티오기, 탄소원자수 1 내지 18의 선형상 혹은 분기형상의 알킬아미노기, 각 알킬기가 탄소원자수 1 내지 18인 선형상 혹은 분기형상의 디알킬아미노기, 각 알킬기가 탄소원자수 1 내지 18인 선형상 혹은 분기형상의 트리알킬암모늄기, 수산기, 아미노기, 메르캅토기, 카르복실기, 술폰산기, 포스포산기 및 이들의 염, 알콕시카르보닐기, 알킬카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기,

옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기,

펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기 등의 알킬기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등의

시클로알킬기; 벤질기, 페닐메틸기, 페닐프로필기, 페닐부틸기 등의 아랄킬기;

페닐기, 톨릴기, 크실릴기, 플로로페닐기, 비페닐기 등의 페닐기; 나프틸기,

메틸나프틸기 등의 나프틸기; 메톡시기, 메톡시기, 프로폭시기, 부톡시기,

페닐옥시기, 헥실옥시기, 헵틸옥시기, 옥틸옥시기, 데실옥시기, 운데실옥시기,

도데실옥시기, 트리데실옥시기, 테트라데실옥시기, 펜타데실옥시기,

헥사데실옥시기, 헵타데실옥시기, 옥타데실옥시기 등의 알콕시기; 페녹시기,

벤질옥시기, 톨릴옥시기 등의 아랄킬옥시기; 메틸티오기, 에틸티오기,

프로필티오기, 부틸티오기, 펜틸티오기, 헥실티오기, 헵틸티오기, 옥틸티오기,

노닐티오기, 데실티오기, 운데실티오기, 도데실티오기, 트리데실티오기,

테트라데실티오기, 펜타데실티오기, 헥사데실티오기, 헵타데실티오기,

옥타데실티오기 등의 알킬티오기; 페닐티오기, 벤질티오기, 톨릴티오기 등의

아랄킬티오기; 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, 부틸아미노기,

펜틸아미노기, 헥실아미노기, 헵틸아미노기, 옥틸아미노기, 노닐아미노기,

데실아미노기, 운데실아미노기, 도데실아미노기, 트리데실아미노기,

테트라데실아미노기, 펜타데실아미노기, 헥사데실아미노기, 헵타데실아미노기,

옥타데실아미노기 등의 알킬아미노기; 디메틸아미노기, 디에틸아미노기,

디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 디펜틸아미노기, 디헥실아미노기,

디헵틸아미노기, 디옥틸아미노기, 디노닐아미노기, 디데실아미노기,

디운데실아미노기, 디도데실아미노기, 디트리데실아미노기, 디테트라데실아미노기, 디펜타데실아미노기, 디헥사데실아미노기, 디헵타데실아미노기,

디옥타데실아미노기, 디에틸메틸아미노기, 메틸프로필아미노기 등의 디알킬아미노기; 트리메틸암모늄기, 트리에틸암모늄기, 트리프로필암모늄기, 트리부틸암모늄기,

트리펜틸암모늄기, 트리헥실암모늄기, 트리헵틸암모늄기, 트리옥틸암모늄기,

트리노닐암모늄기, 트리데실암모늄기, 트리운데실암모늄기, 트리도데실암모늄기,

트리테트라데실암모늄기, 트리펜타데실암모늄기, 트리헥사데실암모늄기,

트리헵타데실암모늄기, 트리옥타데실암모늄기, 디메틸에틸암모늄기,

디메틸벤질암모늄기, 메틸-디벤질암모늄기 등의 트리알킬암모늄기; 수산기;

아미노기; 메르캅토기; 카르복실기; 술폰산기, 포스포산기 및 그들의 염;

메틸옥시카르보닐기, 에틸옥시카르보닐기, 프로필옥시카르보닐기,

부틸옥시카르보닐기, 펜틸옥시카르보닐기, 헥실옥시카르보닐기,

헵틸옥시카르보닐기, 옥틸옥시카르보닐기, 노닐옥시카르보닐기,

데실옥시카르보닐기, 운데실옥시카르보닐기, 도데실옥시카르보닐기,

트리데실옥시카르보닐기, 테트라데실옥시카르보닐기, 펜타데실옥시카르보닐기,

헥사데실옥시카르보닐기, 헵타데실옥시카르보닐기, 옥타데실옥시카르보닐기 등의 알킬옥시카르보닐기; 메틸카르보닐옥시기, 에틸카르보닐옥시기,

프로필카르보닐옥시기, 부틸카르보닐옥시기, 펜틸카르보닐옥시기,

헥실카르보닐옥시기, 헵틸카르보닐옥시기, 옥틸카르보닐옥시기,

노닐카르보닐옥시기, 데실카르보닐옥시기, 운데실카르보닐옥시기,

도데실카르보닐옥시기, 트리데실카르보닐옥시기, 테트라데실카르보닐옥시기,

펜타데실카르보닐옥시기, 헥사데실카르보닐옥시기, 헵타데실카르보닐옥시기,

옥타데실카르보닐옥시기 등의 알킬카르보닐옥시기 등을 들 수 있다.

이들 중에서, 분자량이 큰 이온을 지닌 치환기를 선택하면, 상대적으로 반복단위당의 분자량이 커지게 되며, 단위중량당의 흡수량이 적어지므로, 분자량이 적은 치환기를 선택하는 것이 바람직하다. 또, 일반적으로 제조공정이 복잡하지 않은 것을 선택하는 것도 바람직하다. 따라서, 예를 들면, 무치환의 것, 또는 1개 이상의 치환기(예를 들면, 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 메틸옥시카르보닐기 및/또는 에틸카르보닐옥시기; 및/또는 수산기, 아미노기, 메르캅토기, 카르복실기, 술폰산기 및/또는 포스포산기, 및/또는 이들의 염 등)로 치환된 것이 바람직하다.

또, 가교폴리아스파라긴산계 수지를 보수재의 용도로 사용할 경우에는, 수지분자내에 극성기가 존재하는 것이 바람직하므로, 가교부분은, 무치환의 상태로 극성기를 함유하는 것, 또는 극성기를 함유하는 치환기(예를 들면, 수산기, 아미노기, 메르캅토기, 카르복실기, 술폰산기 및/또는 포스포산기, 및/또는 이들의 염 등)로 치환된 것이 특히 바람직하다.

[가교폴리숙신이미드]

본 발명에 있어서의 가교폴리숙신이미드는, 바람직하게는 상기 가교폴리아스파라긴산계 수지의 기본골격에 대응한 구조 및/또는 상기 가교폴리아스파라긴산계 수지의 기본골격에 대응한 전구체구조를 지니는 공중합체이다.

[폴리숙신이미드]

본 발명에서 사용하는 폴리숙신이미드는, 선형상 구조를 지닌 것이어도 되고, 분기형상 구조를 지닌 것이어도 된다.

또, 폴리숙신이미드는, 예를 들면, 상기 가교폴리아스파라긴산계 수지의 주사슬 기본 골격에 대응한 구조 및/또는 상기 가교폴리아스파라긴산계 수지의 주사슬 기본골격에 대응한 전구체구조를 지닌 공중합체이어도 된다.

또한, 본 발명에 사용되는 폴리숙신이미드의 제조방법은, 특히 한정되지 않는다. 그 구체예로서는, 예를 들면, P. Neri 등에 의해 Journal of Medicinal Chemistry, 16권 8호(1973년)에 보고된 방법을 들 수 있다. 폴리숙신이미드의 중량평균분자량은, 특히 한정되지 않지만, 통상, 중량평균분자량이 높은 쪽이, 고흡수재, 보수재로서의 능력이 높아진다. 중량평균분자량은, 일반적으로, 30,000이상, 바람직하게는 50,000이상, 보다 바람직하게는 70,000이상, 특히 바람직하게는 80,000이상, 가장 바람직하게는 90,000이상이다. 사용하는 폴리숙신이미드는, 불순물(예를 들면, 산성 촉매 등)의 함유량이 낮은 것이 바람직하고, 불순물의 함유량이 0중량%인 것이 보다 바람직하다.

[가교제]

본 발명에 있어서 사용하는 가교제는, 미가교폴리머의 적어도 일부와 반응해서, 가교구조를 생성시킬 수 있는 다작용성 화합물이면, 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 미가교폴리머가 폴리숙신이미드인 경우에는, 적어도 일부의 이미드고리부분과 반응하는 다작용성 화합물을 가교제로서 사용한다.

예를 들면, 폴리아민, 폴리티올 등의 다작용성 화합물을 들 수 있다. 그 구체예로서는, 히드라진, 에틸렌디아민, 프로판렌디아민, 1,4-부탄디아민,

펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민, 옥타메틸렌디아민,

노나메틸렌디아민, 데카메틸렌디아민, 운데카메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민,

테트라데카메틸렌디아민, 헥사데카메틸렌디아민,

1-아미노-2,2-비스(아미노메틸)부탄, 테트라아미노메탄, 디에틸렌트리아민,

트리메틸렌테트라민 등의 지방족 폴리아민; 노르보르넨디아민,

1,4-디아미노시클로헥산, 1,3,5-트리아미노시클로헥산, 이소포론디아민 등의

지환식 폴리아민; 페닐렌디아민, 톨릴렌디아민, 크실릴렌디아민 등의 방향족 폴리아민; 염기성 아미노산 혹은 이들의 에스테르류, 시스테인 등의 모노아미노화합물의 분자 1개 이상이 1개 이상의 디술피드결합에 의해 결합된 화합물 및 그 유도체 등의 폴리아민; 1,2-에탄디티올, 1,3-프로판디티올, 1,4-부탄디티올,

1,6-헥산디티올, 펜타에리트리톨 등의 지방족 폴리티올; 시클로헥산디티올 등의 지환식 폴리티올; 크실릴렌디티올, 벤젠디티올, 톨루엔디티올 등의 방향족 폴리티올; 트리메틸올프로판 트리스(티오글리콜레이트), 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트), 펜타에리트리톨

테트라키스(티오글리콜레이트), 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트) 등의 에스테르류 등을 들 수 있다. 또, 리신, 시스틴, 오르니틴으로 대표되는 단백질구성아미노산 및 그들의 염 또는 에스테르류를 들 수 있다.

이들중, 가교제로는, 약화가 적고, 폴리숙신이미드의 이미드고리와의 반응성이 높은, 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 1,4-부탄디아민, 헵타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 리신, 오르니틴, 시스타틴이 바람직하다.

[액상의 미가교폴리머]

본 발명에 있어서의 액상의 미가교폴리머로서는, (1) 미가교폴리머의 적어도 일부를 용매에 용해시킨 용액, (2) 미가교폴리머를 용매에 분산시킨 분산액, (3) 미가교폴리머의 용점 이상에 있는 미가교폴리머의 용융액이 바람직하게 사용될 수 있다.

이러한 용액, 분산액 또는 용융액중의 미가교폴리머의 농도는, 특히 한정되지 않지만, 통상, 바람직하게는 1 내지 100중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 80중량%, 특히 바람직하게는 10 내지 60중량%, 가장 바람직하게는 15 내지 50중량%이다. 이를 범위에 있어서, 액상의 가교제와의 혼합성을 고려한 농도로 조정해서, 미가교폴리머를 이용하는 것이 바람직하다. 또, 여기서 100중량%의 농도란, 용점 이상에 있는 액체상태의 미가교폴리머를 그대로 용매 등으로 희석하지 않고 사용하는 것이다.

본 발명에서는, 액상의 미가교폴리머를 제조하는 장치는 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 액상의 미가교폴리머를 제조하는 장치로서는, 교반조, 반죽기, 단축 또는 2축반죽기 등을 사용하는 것이 가능하다.

(1) 미가교폴리머의 적어도 일부를 용매에 용해시킨 용액

미가교폴리머의 적어도 일부를 용매에 용해시킨 용액은, 미가교폴리머에 대한 우량용매(good solvent), 또는 미가교폴리머에 대한 우량용매와 빈용매를 사용해서 얻는 것이 가능하다. 여기서 사용하는 '우량용매'란 용어의 개념은, 미가교폴리머를 실질적으로 완전히 용해시킬 수 있는 용매를 포함한다. 또, '빈용매'란 용어의 개념은, 미가교폴리머를, 실질적으로 완전히 용해시킬 수 없는 용매를 포함한다.

본 발명에 있어서 사용되는 용매는, 특히 한정되지 않는다. 빈용매를 겸용할 경우에는, 통상, 우량용매, 빈용매가 균일성이 되는 것이 바람직하다. 또, 일반적으로는, 사용하는 가교제를, 실질적으로 용해시킬 수 있는 용매를 이용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 친수성이 높은 가교제를 사용할 경우에는, 극성이 높은 용매를 이용하는 것이 바람직하고, 역으로 소수성이 높은 가교제를 사용할 경우에는, 극성이 낮은 용매를 이용하는 것이 바람직하다.

용매는, 일반적으로, 우량용매만을 이용하는 것이 바람직하다. 우량용매와 빈용매를 겸용할 경우, 그 혼합비는, 특히 한정되지 않지만, 미가교폴리머의 가교반응의 균일성이, 과도하게 손상되지 않도록 한다. 본 발명에서는, 가교반응의 균일성의 점에서, 미가교폴리머가 용매에 용해된 균일용액인 것이 특히 바람직하다.

(2) 미가교폴리머를 용매에 분산시킨 분산액

미가교폴리머를 용매에 분산시킨 분산액으로서 이용할 경우에는, 균일용액에 가능한 한 가까운 상태로 하는 것이 바람직하다.

분산액으로 할 때에 이용하는 용매는, 미가교폴리머에 대한 우량용매와 빈용매의 혼합용매 또는 빈용매이다.

분산상태로 되어 있는 경우에 있어서의 미가교폴리머의 입자크기(평균입자직경)는, 가능한 한 작은 쪽이, 보다 균일한 가교반응이 행해지므로 바람직하다. 여기서, 건조상태에 있어서의 미가교폴리머의 입자크기를 기준으로 하면, 그 입자크기는 바람직하게는 400 μm 이하, 보다 바람직하게는 200 μm 이하, 더욱 바람직하게는 100 μm 이하, 특히 바람직하게는 10 μm 이하이다. 미가교폴리머의 분산입자가 적절하게 작으면, 가교반응의 균일성이 경감될 수 있어, 수축저하나 팽창저하를 방지할 수 있다.

미가교폴리머의 입자크기의 조정은, 건식 및/또는 습식의 분쇄장치를 이용해서, 연속식 혹은 회분식 조작을 행하는 것이 가능하다. 분쇄가 필요한 경우에는, 건식 및/또는 습식의 분급장치를 이용해서, 연속식 혹은 회분식 조작으로 행해도 된다. 또, 분쇄기구와 분급기구를 겸비한 장치를 이용해도 된다.

또, 미가교폴리머의 입자크기가 지나치게 작아 조작에 곤란이 생길 경우에는, 자체 과립화 및/또는 강제 과립화계의 과립화 조작을 행해도 된다.

미가교폴리머의 입자크기(평균입자직경)를 결정하는 방법으로서, 예를 들면, 표준체를 사용한 측정방법이 있다. 표준체를, 예를 들면, 기계식 전량기와 함께 사용하여, 건식 또는 습식으로 체결를 행하여, 입자직경분포의 측정이나 최대입자직경의 설정을 행하는 것이 가능하다.

또, 미가교폴리머의 입자크기(평균입자직경)를 결정하는 다른 방법으로서, 레이저회절·산란법에 의한 측정방법이 있다. 이 방법에서는, 통상, 미가교폴리머에 대한 빈용매중에서, 미가교폴리머를 분산시켜, 레이저회절·산란분석에 의해 입자크기분포를 측정하는 것이 가능하다.

(3) 미가교폴리머의 용점 이상에 있는 용융액

본 발명에서는, 미가교폴리머가 용점을 지닌 경우에는, 용점 이상의 온도조건하로 해서 얻어진 용융액을, 액상의 미가교폴리머로서 이용해도 된다.

[액상의 미가교폴리머의 구체예]

이하, 본 발명에 있어서의 액상의 미가교폴리머의 구체예로서 폴리숙신이미드에 대해서 설명한다.

본 발명에서는, 액상의 폴리숙신이미드로서, 폴리숙신이미드의 적어도 일부가 용매에 용해된 용액, 혹은, 폴리숙신이미드가 용매에 분산된 분산액을 조제하는 것이 바람직하다. 용매는, 폴리숙신이미드에 대한 우량용매 및/또는 빈용매이다. 우량용매의 구체예로서는, 예를 들면, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸이미다졸리돈, 디메틸술폰, 술포란 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 폴리숙신이미드의 용해성이 높은 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드

가 특히 바람직하다. 이들 용매는, 단독으로 혹은 2종이상을 혼합해서 이용해도 된다. 한편, 반응매의 구체예로서는, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 2-메톡시에탄올; 2-에톡시에탄올 등의 알콜류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 글리콜류; 메틸글리코솔브, 에틸글리코솔브 등의 글리코솔브류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 테트라하이드로푸란, 디옥산 등의 고리형상 에테르; 석유에테르, 펠란, 헥산, 헵탄, 옥탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 데칼린, 디페닐에테르, 아니솔, 크레졸 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 비교적 비점이 낮고, 용제회수가 용이한 점에서, 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 아세톤이 특히 바람직하다. 이들 용매는, 단독으로 혹은 2종이상을 혼합해서 이용해도 된다. 또, 이들 반응매는, 가교반응의 진행을 조정할(예를 들면, 반응의 진행을 늦추는 등) 목적으로도 이용하는 것이 가능하다.

폴리숙신이미드의 적어도 일부가 용매에 용해된 용액을 조제할 경우에는, 일반적으로, 상기 우량용매만을 이용하는 것이 바람직하다. 우량용매와 반응매를 겸용할 경우, 그 혼합비는, 특히 한정되지 않지만, 폴리숙신이미드의 가교반응의 균일성이 지나치게 손상되지 않도록 한다.

구체적인 기준으로서, 가교폴리아스파라긴산계 수지로서의 흡수성이나 수율을, 목적으로 하는 소정치로 설정할 수 있는 범위내에서, 우량용매에 반응매를 혼합한다. 반응매를 더 많이 혼합하면, 반응매의 효과가 발현되므로, 폴리숙신이미드가 분산상태로 되어, 가교생성율이 결함상으로 되는 것은 방지할 수 있으나, 통상, 가교반응의 진행이 느려지므로, 대형의 반응장치가 필요하게 된다. 한편, 반응매를 적게 혼합하면 또는 반응매를 사용하지 않으면, 우량용매의 효과가 발현되어, 폴리숙신이미드가 충분히 균일성을 지니는 상태를 얻을 수 있다. 또, 일반적으로, 반응매를 적게 하면, 또는 반응매를 사용하지 않으면, 용매회수에 요하는 에너지를 저감할 수 있다.

액상의 폴리숙신이미드의 형태는, 균일용액인 것이 바람직하다. 한편, 분산상태의 경우에는, 균일용액에 가능한 한 가까운 상태로 하는 것이 바람직하다. 분산상태로 되어 있는 경우에 있어서의 폴리숙신이미드의 입자크기(평균입자직경)는, 가능한 한 적은 쪽이 보다 균일한 가교반응을 행할 수 있으므로 바람직하다. 여기서, 건조상태에 있어서의 폴리숙신이미드의 입자크기를 기준으로 하면, 그 입자크기는, 바람직하게는 400 μm 이하, 보다 바람직하게는 200 μm 이하, 더욱 바람직하게는 100 μm 이하, 특히 바람직하게는 10 μm 이하로 한다. 폴리숙신이미드의 입자가 적절하게 작으면, 가교반응의 불균일성이 경감될 수 있어, 수율저하나 성능저하를 방지할 수 있다.

폴리숙신이미드의 입자크기의 조정은, 건식 및/또는 습식의 분쇄장치를 이용해서, 연속식 혹은 회분식 조작을 행하는 것이 가능하다. 분급이 필요한 경우에는, 건식 및/또는 습식의 분급장치를 이용해서, 연속식 혹은 회분식 조작으로 행해도 된다. 또, 분쇄기구와 분급기구를 겸비한 장치를 이용해도 된다.

또, 폴리숙신이미드의 입자크기가 지나치게 작아 조작에 곤란이 생길 경우에는, 자체 과립화제 및/또는 강제 과립화제의 과립화 조작을 행해도 된다.

폴리숙신이미드의 입자크기(평균입자직경)를 결정하는 방법으로서, 예를 들면, 표준체를 사용한 측정방법이 있다. 표준체를, 예를 들면, 기계식 진탕기와 함께 사용하여, 건식 또는 습식으로 체결률을 행하여, 입자직경분포의 측정을 행하는 것이 가능하다. 또, 폴리숙신이미드의 입자크기(평균입자직경)를 결정하는 다른 방법으로서, 레이저회절·산란분석에 의한 측정방법이 있다. 이 방법에서는, 통상, 폴리숙신이미드에 대한 반응매중에서, 폴리숙신이미드를 분산시켜, 레이저회절·산란분석에 의해 입자직경분포를 측정하는 것이 가능하다.

가교반응이 진행되는 시점의 폴리숙신이미드를 함유하는 반응혼합물중에 있어서의 폴리숙신이미드의 농도는, 특히 한정되지 않지만, 통상, 바람직하게는 1 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 50중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 40중량%로 한다. 이들 범위내에 있어서, 액상의 가교제와의 혼합성을 고려한 농도로 조정해서, 폴리숙신이미드를 이용하는 것이 바람직하다.

[액상의 가교제]

본 발명에서는, 상기 액상 미가교폴리머와의 양호한 혼합상태를 얻기 위해서, 가교제는, 액체상태로 이용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 있어서의 액상의 가교제로서는, (1) 가교제의 적어도 일부를 용매에 용해시킨 용액, (2) 가교제를 용매에 분산시킨 분산액, (3) 가교제의 용점이상에서 가교제의 용융액이 바람직하게 사용될 수 있다.

이러한 용액, 분산액 또는 용융액중의 가교제의 농도는, 특히 한정되지 않지만, 통상, 바람직하게는 0.1 내지 100중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 90중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 85중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 80중량%이다. 이들 범위내에 있어서, 액상의 가교제와의 혼합성을 고려한 농도로 조정해서, 가교제를 이용하는 것이 바람직하다. 또, 여기서 100중량%의 농도란, 용점이상에서 액체상태의 가교제를 그대로 용매 등으로 희석하지 않고 사용하는 것이다.

본 발명에서는, 액상의 가교제를 제조하는 장치는 특히 한정되지 않는다. 예를 들면, 액상의 가교제를 제조하는 장치로서는, 교반조, 반죽기, 단축 또는 2축반죽기 등을 사용하는 것이 가능하다.

(1) 가교제의 적어도 일부를 용매에 용해시킨 용액

가교제의 적어도 일부를 용매에 용해시킨 용액은, 가교제에 대한 우량용매, 또는 가교제에 대한 우량용매와 반응매를 사용해서 얻는 것이 가능하다. 여기서 사용하는 '우량용매'란 용어의 개념은, 가교제를 실질적으로 완전히 용해시킬 수 있는 용매를 포함한다. 또, '반응매'란 용어의 개념은, 가교제를, 실질적으로 완전히 용해시킬 수 없는 용매를 포함한다. 본 발명에 있어서 사용되는 용매는, 특히 한정되지 않지만, 일반적으로는, 미가교폴리머(예를 들면, 폴리숙신이미드 등)에 이용되는 용매와 동일해도 된다. 또, 예를 들면, 상기 폴리숙신이미드에 대한 우량용매 및 반응매로서 예시한 용매군으로부터 선택되는 적어도 1개 이상의 용매를 이용해도 된다. 또한, 미가교폴리머에 대한 우량용매 및/또는 반응매와, 가교

제에 대한 우량용매 및/또는 빈용매는, 반드시 일치하는 것으로 한정되지 않는다. 본 발명에 있어서 사용하는 용매는, 특히 한정되지 않는다.

단, 일반적으로, 용매로서 우량용매만을 이용하는 것이 바람직하다. 우량용매와 빈용매를 겸용할 경우, 통상, 우량용매와 빈용매가 균일상을 형성하는 것이 바람직하다. 그 혼합비는, 특히 한정되지 않지만, 미가교폴리머의 가교반응의 균일성이 과도하게 손상되지 않도록 한다.

또, 본 발명에서는, 가교반응의 균일성의 점에서, 가교제가 용매에 용해된 균일용액을 이용하는 것이 특히 바람직하다.

(2) 가교제를 용매에 분산시킨 분산액

가교제를 용매에 분산시킨 분산액으로서 이용할 경우에는, 균일혼합용액에 가능한 한 가까운 상태로 하는 것이 바람직하다.

분산액으로 할 때에 이용하는 용매는, 가교제에 대한 우량용매와 빈용매의 혼합용매 또는 빈용매이다.

분산상태로 되어 있는 경우에 있어서의 가교제의 입자크기(평균입자직경)는, 가능한 한 작은 쪽이, 보다 균일한 가교반응이 행해지므로 바람직하다. 여기서, 건조상태에 있어서의 가교제의 입자크기를 기준으로 하면, 그 분산입자크기는 바람직하게는 400 μm 이하, 보다 바람직하게는 200 μm 이하, 특히 바람직하게는 100 μm 이하, 가장 바람직하게는 10 μm 이하이다. 가교제의 분산입자가 적절하게 작으면, 가교반응의 균일성이 경감될 수 있어, 수율저하나 성능저하를 방지할 수 있다.

가교제의 입자크기의 조정은, 건식 및/또는 습식의 분쇄장치를 이용해서, 연속식 혹은 회분식 조작을 행하는 것이 가능하다. 분급이 필요한 경우에는, 건식 및/또는 습식의 분급장치를 이용해서, 연속식 혹은 회분식 조작으로 행해도 된다. 또, 분쇄기구와 분급기구를 겸비한 장치를 이용해도 된다. 또, 가교제의 입자크기가 지나치게 작아 조작에 곤란이 생길 경우에는, 자체 과립하게 및/또는 강제 과립화계의 과립화 조작을 행해도 된다.

가교제의 입자크기(평균입자직경)를 결정하는 방법으로서, 예를 들면, 표준체를 사용한 측정방법이 있다. 표준체를, 예를 들면, 기계식 진탕기와 함께 사용하여, 건식 또는 습식으로 체걸을 행하여, 입자직경분포의 측정이나 최대입자직경의 규정을 행하는 것이 가능하다. 또, 가교제의 입자크기(평균입자직경)를 결정하는 다른 방법으로서, 레이저회절·산란분석에 의한 측정방법이 있다. 이 방법에서는, 통상, 가교제에 대한 빈용매중에서, 가교제를 분산시켜, 레이저회절·산란분석에 의해 입자크기분포를 측정하는 것이 가능하다.

(3) 가교제의 용점이상에 있는 용융액

본 발명에서는, 가교제가 용점을 지닌 경우에는, 용점 이상의 온도조건하로 해서 얻어진 용융액을, 액상의 가교제로서 이용해도 된다.

[가교제의 사용량]

본 발명에서는, 가교제의 사용량은, 특히 한정되지 않는다. 가교폴리머(예를 들면, 가교폴리마스파라린 산계 수지 등)의 용도에 따른 성능 및 성질이 실현될 수 있는 가교도에 대응한 가교제사용량이, 적절하게 선택된다. 여기서, '가교도'란, 가교간의 거리 또는 구성단량체단위의 수 혹은 폴리머주사슬에 대한 가교부분의 비율의 정도를 표시하는 것으로 정의한다.

가교제의 양은, 일반적으로는, 미가교폴리머(예를 들면, 폴리숙신아미드 등)의 단량체단위의 총수에 대해서, 바람직하게는 0.001 내지 80몰%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 30몰%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 20몰%로 한다. 일반적으로는, 가교제의 사용량이 지나치게 많으면, 가교도가 지나치게 높아져, 예를 들면, 가교폴리마스파라린 산계 수지 등의 흡수성을 발현하는 가교폴리머의 경우에는, 흡수성이 저하한다. 역으로, 가교제의 사용량이 지나치게 적으면, 가교도가 지나치게 작아져, 최종적으로 수용성으로 되고, 예를 들면, 폴리마스파라린 산계 수지의 경우에는, 흡수능을 나타내지 않는 부분적으로밖에 가교되어 있지 않은 폴리머가 얻어지게 된다.

[촉매]

가교반응에 있어서는, 필요에 따라서, 촉매를 사용해도 된다. 예를 들면, 폴리숙신아미드의 가교반응에 있어서의 촉매로서는, 일반적으로는, 염기촉매가 이용된다.

염기촉매로서는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등의 금속수산화물, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬 등의 금속탄산염, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등의 금속탄산수소염, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨 등의 금속아세트산염, 옥살산나트륨 등의 금속염, 암모니아수 등의 무기계 염기촉매;

트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민,

트리헥실아민, 트리에탄올아민, 트리프로판올아민, 트리부탄올아민,

트리헥탄올아민, 트리헥산올아민, 디메틸아민, 디에틸아민, 디프로필아민,

디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디시클로헥실아민, 디벤질아민,

메틸메틸아민, 메틸프로필아민, 부틸메틸아민, 메틸펜틸아민, 메틸헥실아민,

메틸아민, 에틸아민, 프로판아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 옥틸아민,

데실아민, 도데실아민, 헥사데실아민, 피리딘, 피롤린, 퀴놀린 등의 아민 등의 유기계 염기촉매를 들 수 있다.

[가교반응기]

본 발명에 있어서의 가교폴리머의 연속제조방법 및 장치의 기본적 개념을 도 1에 표시한다. 본 발명에 의하면, 한쪽의 공급유로(라인 A)로부터 공급된 액상의 미가교폴리머와, 다른 쪽의 공급유로(라인 B)로부터 공급된 액상의 가교제를, 합류혼합부위(M)에 있어서 연속적으로 혼합해서, 연속적으로 가교반응시켜, 송출유로(라인 C)로부터, 연속적으로 가교폴리머를 송출화수한다. 도 1중, 화살표는, 재료의 흐름방향을 표시한다.

합류혼합부위(M)로서는, '혼합부'와 '가교반응부'를 구비한 가교반응기를 사용하는 것이 바람직하다. 혼합부에서는, 액상의 미가교폴리머와, 액상의 가교제를 함께 혼합한다. 한편, 가교반응부에서는, 혼합된 액상의 미가교폴리머와 액상의 가교제를, 연속적으로 가교반응시킨다. 이 혼합부와 가교반응부는, 독립적 또는 불연속적으로 구성되어 있어도 되고, 비독립적 또는 연속적으로 구성되어 있어도 된다. 그러나, 가교반응은, 통상, 가교제와 미가교폴리머가 접촉한 시점에서 실질적으로 개시될 경우도 있어, 가교반응부만에서 일어나는 것으로 한정되지 않는다.

이하, 혼합부와 가교반응부의 상세를 설명한다.

(1) 혼합부

혼합부에서는, 액상의 미가교폴리머와 액상의 가교제를 혼합해서 실질적으로 균일한 혼합물을 제조한다.

본 발명에서는, 상기 혼합부로서, 이하의 형태(1-1) 내지 (1-4)중 적어도 1개 이상이 바람직하게 사용된다.

(1-1) 라인 A와 라인 B의 2개의 유로를 포함하는 2개 이상의 공급유로가 합류하는 구조를 포함해서 구성된 혼합부.

(1-2) 라인 A와 라인 B의 2개의 유로를 포함하는 2개 이상의 공급유로가 합류하는 구조를 지닌 부분과, 정차형 혼합기를 지닌 부분을 포함해서 구성된 혼합부.

(1-3) 라인 A와 라인 B의 2개의 유로를 포함하는 2개 이상의 공급유로가 합류하는 구조를 지닌 부분과, 1개 이상의 회전교반축을 지닌 혼합기를 포함해서 구성된 혼합부.

(1-4) 1개 이상의 회전교반축을 지닌 혼합기내에 있어서, 라인 A와 라인 B의 2개의 유로를 포함하는 2개 이상의 공급유로가 합류하는 구조를 포함해서 구성된 혼합부.

혼합부는, 1개이어도 되고, 복수개 이어도 된다. 또, 복수개의 혼합부를 사용할 경우, 직렬 및/또는 병렬로 사용하는 것이 가능하다. 복수개의 혼합부를 사용할 경우에는, 각 혼합부간에 있어서, 미가교폴리머 및/또는 가교제를 추가공급하는 것도 가능하다.

혼합부의 온도는, 5 내지 300℃가 바람직하고, 10 내지 200℃가 특히 바람직하다. 혼합부의 온도가 지나치게 높으면, 통상, 충분한 혼합상태가 얻어지기 전에 가교반응이 진행하여, 가교도의 불균일성이 생겨 성능 및/또는 수율이 저하한다. 또, 경우에 따라서는, 미가교폴리머 및/또는 가교제의 변성이 일어날 경우가 있다. 역으로, 온도가 지나치게 낮으면, 통상, 액상의 미가교폴리머나 액상의 가교제의 점성이 높아져, 혼합에 시간이 걸릴 경우가 있다.

혼합부의 압력에 대해서는, 특히 한정되지 않는다. 충분한 혼합이 실시될 수 있다면, 가압계, 상압계 혹은 진공계의 어느 것이어도 된다. 통상, 압력은, 바람직하게는 200kPa이하, 보다 바람직하게는 50kPa 이하로 한다. 압력이 지나치게 높아지면, 고내압을 필요로 하므로, 통상 곤란한 장치설계나 고가의 장치가 요구된다.

혼합부에 있어서의 체류시간은, 충분히 균일한 혼합상태가 얻어지는 시간으로 설정하면 된다. 혼합부에 있어서의 체류시간은, 바람직하게는 0.01초 내지 10시간, 보다 바람직하게는 0.05초 내지 1시간, 특히 바람직하게는 0.1초 내지 30분, 가장 바람직하게는 0.5초 내지 10분이다. 체류시간이 지나치게 길면, 대량의 혼합부가 필요하게 되어, 장치설계가 곤란해진다. 역으로, 체류시간이 지나치게 짧으면, 충분히 균일한 혼합상태가 얻어지지 않는 경우가 있다.

혼합시에는, 바람직한 혼합상태를 얻기 위해, 각종 조건을 적절하게 선택한다. 구체적으로는, 예를 들면, 반응원료(미가교폴리머, 가교제)의 농도 및 유량(전속), 혼합부의 온도 및 압력, 혼합부의 수, 혼합부의 체류시간, 혼합부의 관직경 등의 조건을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 액상의 미가교폴리머(예를 들면, 폴리옥시메틸렌올 등)가 고점성인 경우에는, 가운해서, 점성을 저하시켜도 된다. 이 경우, 가교반응도 동시에 촉진되는 일이 있으므로, 가교도가 과도하게 불균일한 상태로 되지 않는 조건(예를 들면, 혼합부의 체류시간 등)을 선택할 필요가 있다.

또, 반응성이 높은 가교제를 이용할 경우에는, 통상, 미가교폴리머와 가교제를 급속혼합함으로써, 균일성이 높은 상태가 실현될 수 있다. 이 경우, 통상, 혼합부의 체류시간은 짧을 수록 바람직하다.

본 발명의 혼합부에 있어서 이용되는, 정치형 혼합기(예를 들면, 케닉스믹서(Kenics mixer), 솔저(Sulzer) SMX 또는 솔저 SMV)나, 1개 이상의 회전교반축을 지닌 혼합기(예를 들면, 수평형 2축교반기, 수평형 반축교반기)는, 특히 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서 사용가능한 장치로서는, '개정 6판, 화학공학편람'(편저: 사단법인 화학공학회, 발행소: 마루젠가부시키키가이샤, 1999년)의 '7. 교반'(421 내지 454쪽), '6. 전열·증발'(343 내지 420쪽), '5. 유동'(283 내지 342쪽)에 기재되어 있는 것을 포함한다.

(2) 가교반응부

가교반응부에서는, 액상의 미가교폴리머와 액상의 가교제가 혼합된 실질적으로 균일한 혼합물을 가교반응시켜, 가교폴리머를 제조한다.

본 발명에서는, 상기 가교반응부로서, 이하의 형태(2-1) 내지 (2-3)중 적어도 1개 이상을 바람직하게 사용

할 수 있다.

(2-1) 단판식 관형반응기 또는 다판식 관형 반응기를 포함해서 구성된 가교반응부.

(2-2) 1개 이상의 회전교반축을 지닌 반응기를 포함해서 구성된 가교반응부.

(2-3) 단판식 혹은 다판식 관형 반응기와 1개 이상의 회전교반축을 포함해서 구성된 가교반응부.

가교반응부는, 단판식 혹은 다판식 관형 반응기 또는 1개이상의 회전교반기를 지닌 반응기를 이용하는 것이 가능하다. 예를 들면, 가교반응부의 압력손실을 경감하기 위해서, 다판식 반응기의 사용이나 디미스부의 형상조정 등을 행해도 된다.

또, 가교반응부에는, 가열기능 및/또는 냉각기능을 지니고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들면, 열교환기 등이 부속된 반응기를 사용해도 된다.

가교반응부의 반응기체적은, 특히 한정되는 것은 아니나, 통상, 가교반응부출구에 있어서의 가교도가, 소정의 목표치에 달하는 용적으로 되도록, 제조규모나 반응의 각 조건(반응온도, 압력, 유량, 가교제의 반응성 등)을 고려해서 적절하게 결정한다.

가교반응부의 온도는, 바람직하게는 5 내지 300℃, 보다 바람직하게는 15 내지 200℃, 특히 바람직하게는 20 내지 150℃, 가장 바람직하게는 30 내지 120℃이다. 가교반응부의 온도가 지나치게 높으면, 통상, 가교폴리머의 변성 등이 일어날 염려가 있다. 역으로, 온도가 지나치게 낮으면, 통상, 가교반응의 진행이 느려져 대형의 가교반응부가 요구된다. 가교반응부의 압력은, 특히 한정되지 않는다. 안정된 가교반응이 실시될 수 있다면, 상압계이더라도, 감압계이더라도 된다. 통상, 압력은, 바람직하게는 200kPa이하, 보다 바람직하게는 50kPa이하로 한다. 압력이 지나치게 높으면, 고내압력을 필요로 하므로, 통상, 곤란한 장치설계나 고가의 장치가 요구된다.

가교반응부에 있어서의 체류시간은, 충분히 가교반응이 진행되는 시간으로 설정하면 된다. 구체적으로는, 가교반응부에 있어서의 체류시간은, 일반적으로는 0.1초 내지 10시간, 바람직하게는 1초 내지 1시간, 보다 바람직하게는 10초 내지 30분, 특히 바람직하게는 30초 내지 15분, 가장 바람직하게는 1분 내지 10분이다. 체류시간이 지나치게 길면, 대형의 가교반응부가 필요하게 되어, 장치설계가 곤란해진다. 역으로, 체류시간이 지나치게 짧으면, 충분히 가교반응이 진행되지 않는 경우가 있다.

본 발명에 있어서 사용되는 관형 반응기는, 특히 한정되지 않는다. 또, 관형 반응기는, 정지형 혼합기(예를 들면, 케믹스믹서, 솔저 SMX 또는 솔저 SMV)를 포함해도 된다.

또, 본 발명에 있어서 사용되는 1개이상의 회전교반축을 지닌 혼합기(예를 들면, 수평형 2축교반기, 수평형 반축교반기 또는 2축형 반축기)는, 특히 한정되는 것은 아니다.

또한, 본 발명에서 사용가능한 장치로서는, '개정 6판, 화학공학편람'(편저: 사단법인 화학공학회, 발행소: 마루젠가부시카가이샤, 1999년)의 '7. 교반'(421 내지 454쪽), '6. 전열·증발'(343 내지 420쪽), '5. 유동'(283 내지 342쪽)에 기재되어 있는 것을 포함한다.

(3) 가교반응기의 재질

가교반응기는, 액상의 미가교폴리머, 액상의 가교제 및 가교폴리머중의 1개이상, 부착하기 어려운 재질을 사용하는 것이 바람직하다. 특히, 가교폴리머(예를 들면, 가교폴리숙신이미드 등)는, 통상, 높은 점성 및 부착성을 지니므로, 상기 가교반응부에 있어서, 가교폴리머가 부착하기 어려운 재질을 사용하는 것이 중요하다. 가교폴리머가 부착하기 쉬운 재질을 사용하면, 가교반응기에 있어서의 압력손실이 지나치게 커지는 경우나, 막힘을 일으키는 경우가 있다. 한편, 가교반응기는, 사용하는 용매, 가교제 등에 의한 부식, 열화 등이 일어나기 어려운 재질을 사용하는 것이 바람직하다.

상기와 같은 조건을 만족하는 바람직한 재질로서는, 예를 들면, 금속류, 수지류, 고무류 등의 사용을 할 수 있다.

특히 가교폴리머의 부착성이 높은 경우에는, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 플루오르화 에틸렌-프로필렌공중합체(FEP), PFA수지, 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌-에틸렌공중합체(ETFE), 폴리(불화비닐리덴) 또는 폴리(불화비닐) 등의 불소계 수지; 폴리실록산 또는 실리콘고무 등의 실리콘수지; 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀수지; 폴리에테르에테르케톤; 메틸펜텐수지; 페닐수지; 천연고무; 스티렌고무; 부틸고무; 에틸렌-프로필렌고무 등을 이용하는 것이 바람직하다. 이들중에서, 내용제성 및 가교폴리머에 대한 부착성의 점에서, 4불화수지, 플루오르화 에틸렌-프로필렌공중합체(FEP), PFA수지, 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌-에틸렌공중합체(ETFE), 폴리(불화비닐리덴) 또는 폴리(불화비닐) 등의 불소계 수지; 폴리실록산 또는 실리콘고무 등의 실리콘수지가 특히 바람직하다.

가교반응기는, 상기 재질(예를 들면, 금속류, 수지류, 고무류 등)로부터 선택되는 적어도 1개 이상의 재질로 구성해도 된다. 또, 필요에 따라서, 금속(예를 들면, 스테인레스강 등)을 주된 재질로 이용해서, 액상의 미가교폴리머, 액상의 가교제 또는 가교폴리머와 접하는 부분의 적어도 일부에, 상기 수지류 및/또는 고무류를 라이닝해서 사용해도 된다.

[가교폴리머의 비표면적을 증대시키는 공정]

가교반응후, 가교폴리머(예를 들면, 가교폴리숙신이미드 등)의 비표면적을 증대시키는 처리를 행하는 공정을 실시해도 된다. 비표면적을 증대시키는 공정(이하, '비표면적증대공정'이라 함)은, 가교폴리머를, (1) 세분화하는 기능, (2) 세립화하는 기능, (3) 가열처리하는 기능, (4) 감압처리하는 기능중, 적어도 1개의 기능을 지닌 장치를 이용해서 실시된다.

본 발명에서는, 가교폴리머는, 미가교폴리머 및/또는 가교폴리머의 농도, 가교제사용량, 반응온도 등의 조건에 의해, 연속적인 곁형상체, 팽윤상대체, 우동형상체, 고체막대형상체 등의 각종 형태로 하는 것이

가능하다.

예를 들면, 결형상체의 가교폴리머가 생성되는 경우, 생성하는 연속적인 결형상체의 형상은, 가교반응부의 형상(예를 들면, 관형 반응기의 관직경, 수평형 2축식 반죽기의 다이스부의 형상 등)의 영향을 반영한 것으로 되므로, 가교반응부의 형상을 조절함으로써, 가교폴리머를 세분화해서, 비표면적을 증대시키는 것이 가능하다. 예를 들면, 관형 반응기를 이용할 경우, 관직경이 보다 적을수록, 가교폴리머의 비표면적이 커지므로 보다 바람직하다. 단, 통상, 관형 반응기에서의 압력손실이 지나치게 크게 되지 않도록, 제조규모, 다관식 반응기의 관수 등의 각종 조건을 고려해서, 관직경을 결정하는 것이 바람직하다. 또, 마찬가지로, 다이스부의 형상 등을 조정하는 것이 바람직하다.

또, 세분화된 가교폴리머를, 재단장치, 펠레타이저장치 등의 기계적으로 세분화하는 기능을 지닌 장치를 이용해서, 입자형상 내지 미립자형상의 결로 하는 것도 가능하다. 또는, 분쇄과립화기, 압축과립화기, 압출과립화기 등을 이용하는 것도 가능하다. 가교폴리머를 세분화할 경우, 구체적으로는, 최대입자직경이, 바람직하게는 1 μm 내지 10 μm , 보다 바람직하게는 10 μm 내지 1 μm , 특히 바람직하게는 100 μm 내지 700 μm 로 되도록 조정한다. 기계적으로 세분화하는 기능을 지닌 장치를 이용해서, 용도에 따라서, 상기 범위로부터 선택된 바람직한 최대입자직경을 지닌 가교폴리머를 조정한다. 여기서 최대입자직경은, 상기 미가교폴리머의 최대입자직경과 관련하여 설명한 것과 마찬가지로의 방법에 의해 결정하는 것이 가능하다. 또, 가교폴리머가 가교반응용매(액상의 미가교폴리머 및/또는 액상의 가교제를 제조할 때에 사용한 용매)에 의해 평유되어 있을 경우에는, 가교폴리머에 대해서는 비용매이지만, 가교반응용매에 대해서는 우량용매인 용매중에 가교폴리머를 도입함으로써 가교폴리머를 수축시켜 세립화하는 것도 가능하다.

이 때, 교반 등을 행하여, 전단력을 부여함으로써, 가교폴리머의 세립화를 촉진하는 것도 가능하다. 용매중에서 세립화를 행할 경우에는, 가열처리를 병용해도 된다. 가열처리하는 온도가 지나치게 낮으면, 가교폴리머가 세립화할 때까지 장시간을 요하고, 대량의 장치를 필요로 하게 되는 경우가 있다. 역으로 가열처리하는 온도가 지나치게 높으면, 가교폴리머가 변성되는 일이 있다. 특히, 세립화와 동시에 가열처리를 행할 때의 온도는, 바람직하게는 30 내지 300 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 60 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 80 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 이다. 예를 들면, 가교폴리수신이미드가, 가교반응용매인 DMF에서 평유된 결형상 물인 경우, 가교폴리수신이미드에 대해서는 비용매이지만, DMF에 대해서는 우량용매인 메탄올 등의 알콜류, 아세톤 등의 케톤류, 물 등의 용매중에 도입해서, 상기 온도범위에서 가열처리를 병용해서, 전단력을 부여함으로써 세립화하는 것이 가능하다.

또, 가교반응용매를 사용한 경우에는, 가열처리 및/또는 감압처리를 행함으로써, 가교폴리머에 함유된 용매를 증발시키고, 그 때에, 가교폴리머를, 증발한 용매로 발포상태로 함으로써, 효율 좋게 가교폴리머의 비표면적을 증대시키는 것도 가능하다.

가열처리는, 바람직하게는 30 내지 300 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 60 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 특히 바람직하게는 80 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서 실시된다. 가열처리를 행하는 온도가 지나치게 높으면, 가교폴리머의 변성이 일어날 경우가 있다. 역으로, 가열처리를 행하는 온도가 지나치게 낮으면, 가열처리의 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다.

한편, 감압처리는, 바람직하게는 0.0001 내지 0.1MPa, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 0.07MPa, 특히 바람직하게는 0.001 내지 0.05MPa에 있어서 실시된다. 감압처리를 행하는 압력이 지나치게 낮으면, 통상, 고전공에 대응한 장치의 설계가 곤란하다. 역으로, 감압처리를 행하는 온도가 지나치게 높으면, 감압처리의 효과가 얻어지지 않을 경우가 있다.

상기와 같은 방법에 의해서 비표면적을 증대시킨 가교폴리머는, 예를 들면, 가교폴리수신이미드의 경우에는, 후술하는 가수분해공정에 있어서, 가수분해반응시간을 단축하는 효과를 얻는 것도 가능하다.

본 발명의 비표면적증대공정에 있어서 사용하는 장치는, 특히 한정되는 것은 아니다. 비표면적증대공정에 있어서 사용하는 장치로서는, '개정 6판, 화학공학편람'(편저: 시단법인 화학공학회, 발행소: 마루젠 가부시키가이샤, 1999년)의 '7. 교반'(421 내지 454쪽), '6. 전열·증발'(343 내지 420쪽), '5. 유동'(283 내지 342쪽)에 기재되어 있는 것을 포함한다.

[가교폴리머의 단리공정]

본 발명에서는, 가교반응후, 가교반응용매나 염류(예를 들면, 염화나트륨, 인산나트륨 등)를 분리함으로써 가교폴리머를 단리해도 된다. 단, 염류에 대해서는, 반드시, 가교반응용매와 함께 분리되는 것으로 한정되지 않는다.

예를 들면, 가교폴리수신이미드를 제조후, 가교반응용매를 분리해서, 가교폴리수신이미드를 단리한 후 가수분해를 행해도 된다. 이것에 의해 가교반응용매를 분리하는 일없이 가수분해조작을 실시한 경우에 비해서, 예를 들면, 가교반응용매의 재사용을 위해 필요하게 되는 정제조작 등의 부하(예를 들면, 증류에 요하는 에너지, 탈염에 요하는 보조원료 등)가, 현저하게 저감되는 일이 있다. 또, 이를 조작에 의하면, 가수분해 전에 가교반응용매를 제거하지 않는 한 발생하게 되는 가수분해용매의 분해를 방지가능한 경우도 있다.

본 발명에서는, 가교폴리머중의 가교반응용매의 잔류농도가, 일반적으로는 50중량%이하, 바람직하게는 20중량%이하, 보다 바람직하게는 10중량%이하, 특히 바람직하게는 1중량%이하, 가장 바람직하게는 0.5중량% 이하로 되도록 가교반응용매의 분리를 행하여, 가교폴리머를 단리해도 된다. 가교폴리머중의 잔류농도가 지나치게 높을 경우에는, 가교폴리머가 부착성을 지녀, 특수한 설비(예를 들면, 미송, 저장 등에 관한 설비)를 필요로 할 경우나, 가교반응용매를 재사용하기 위한 상기 부하가 과대해질 경우가 있다.

본 발명에 있어서의 가교폴리머의 단리공정은, 바람직하게는 이하의 (1) 추출공정, (2) 고액분리공정 및 (3) 건조공정으로부터 선택되는 적어도 1개이상의 공정으로 이루어진다. 이들 공정 (1) 내지 (3)중, 복수의 공정을 실시할 경우에는, 그 순서는 한정되지 않는다. 또, 1개의 공정을 복수회 반복해도 된다. 또한, 상기 비표면적증대공정과 조합시켜서 실시해도 된다.

(1) 추출과정

본 발명의 추출조작에서는, 가교폴리머에 대해서는 반응용매이지만 가교반응용매에 대해서는 용매인 용매를 이용해서 실시하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 가교폴리머가, DMF를 사용해서 제조된 가교폴리숙신아미드인 경우에는, 상기 폴리스숙신아미드에 대한 반응용매인 DMF는 1개 이상의 용매(예를 들면, 물, 에탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 아세톤 등)를 선택하는 것이 특히 바람직하다. 이들 용매는, 단독으로도 2종이상을 혼합해서 이용해도 된다. 또, 용매중에는, 염류(예를 들면, 염화나트륨, 인산나트륨 등)를 함유하고 있어도 된다.

추출조작에 이용하는 장치로서는, 예를 들면, 교반조, 고정상형 추출기, 이동상형 추출기, 로트셀추출기 등을 들 수 있다. 또, 본 발명의 추출조작에 사용되는 장치 및 방법으로서, '개정 6판, 화학공학편람'(편저: 사단법인 화학공학회, 발행소: 마루젠가부시킴이샤, 1999년)의 '12. 추출 및 액체-액체분리', '7. 교반' (421 내지 454쪽) 및 '6. 전열·증발' (343 내지 420쪽)에 기재되어 있는 것을 포함한다.

추출조작은, 1단 혹은 다단추출로 실시된다. 다단추출에서는 추출용매를 항류식 혹은 병류식으로 사용하나, 추출용매의 사용량이 억제되는 점에서, 특히 항류식이 바람직하다. 다단추출조작에 있어서는, 가교반응용매를 함유하는 추출용매를, 적어도 일부의 단계에 있어서 사용해도 된다.

추출용매의 사용량은, 추출조작시의 가교반응용매나 상기 염류의 잔류농도를 결정한다. 추출용매의 사용량은, 통상, 가교폴리머 1중량부에 0.1 내지 100중량부, 보다 바람직하게는 0.3 내지 60 중량부, 특히 바람직하게는 0.5 내지 40중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 20중량부이다. 추출용매를 과잉으로 이용하면, 추출액중의 가교반응용매의 잔류농도가 낮아지므로, 추출후, 가교반응용매와 추출용매를 분리할 때의 효율이 악화된다. 한편, 추출용매가 지나치게 적으면, 추출액중의 가교반응용매의 농도가 증가하므로, 가교폴리머에 잔존하는 가교반응용매의 농도가 증대한다. 추출용매의 사용량을 보다 적게 하여, 효율있게 추출조작을 행하기 위해서는, 다단항류형의 추출조작이 바람직하다.

또, 다단추출을 행할 경우에는, 각 단사이, 가교폴리머와, 추출액을 가능한 한 분리한 후, 다음의 단의 조작을 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 가교폴리머 100중량부에 함유되는 추출액이, 일반적으로는, 100중량부이하, 바람직하게는 50중량부이하, 특히 바람직하게는 10중량부이하, 가장 바람직하게는 5중량부이하로 될 때까지 분리를 행한다.

추출액과 가교폴리머와의 분리는, 구체적으로는, 여과기, 원심분리기, 침강분리장치, 부상분리장치 혹은 이들의 조합시킨 공정에 의해 실시할 수 있다. 또, 가교폴리머와 추출액을 분리한 후, 또, 마찬가지로 종류 혹은 다른 종류의 추출용매를 사용해서, 가교폴리머에 함유되는 추출액의 치환세정을 행해도 된다. 치환세정조작 1회당 사용되는 추출용매량은, 가교폴리머 1중량부에, 바람직하게는 0.01 내지 50중량부, 보다 바람직하게는 0.05 내지 10중량부, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5중량부이다.

본 발명에서는, 추출조작의 온도는, 5 내지 300℃가 바람직하다. 이 온도가 5℃미만이면, 가교폴리머의 가교반응용매의 잔류농도가 높아진다. 한편, 그 온도가 300℃를 초과하면, 가교폴리머의 일부가 변성되어, 분자량이 저하하고, 경우에 따라서는, 착색되어, 폴리머의 품질저하를 초래한다. 이 온도는 10 내지 200℃가 바람직하고, 15 내지 150℃가 보다 바람직하며, 20 내지 100℃가 특히 바람직하다.

본 공정의 압력은, 특히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 압력은 사용하는 추출용매의 물성에 의해 결정된다. 추출조작을 행하는 온도가 추출용매의 임계온도보다 낮은 경우에는, 통상, 적어도 일부에 액상이 존재하는 압력으로 한다. 예를 들면, 질소, 이산화탄소, 아르곤 등의 불활성 가스분위기하에서 추출을 행할 경우에는, 그 가스에 의해, 추출온도에서의 추출용매의 포화증기압이상으로 가압하면 된다. 추출조작을 행하는 온도가, 추출용매의 임계온도보다도 높은 경우에는, 통상, 가교반응용매의 적어도 일부가 추출용매에 용해되는 압력으로 한다.

다단추출을 행할 경우에는, 각 단계에 있어서의 온도 및/또는 압력을, 상기 범위내에서 다른 값으로 설정해도 된다.

본 발명의 추출조작에 요하는 시간은, 일반적으로는 0.5초 내지 12시간, 바람직하게는 1초 내지 5시간, 보다 바람직하게는 3초 내지 3시간, 특히 바람직하게는 5초 내지 2시간, 가장 바람직하게는 10초 내지 60분이다. 여기서 사용하는 '추출시간'이란, 추출을 행하는 온도하에서, 폴리머와 추출용매 및/또는 추출액이 접촉하고 있는 시간으로 한다. 추출에 장시간을 요하면, 대형의 장치가 필요해져, 장치설계가 곤란하다. 한편, 추출시간이 지나치게 짧으면, 본 공정에 의한 가교용매나 상기 염류의 분리가 충분히 실시되지 않을 염려가 있다.

(2) 고액분리과정

본 발명의 고액분리공정에 있어서의 분리조작으로서, 이미 설명한 다단추출의 각 단사이, 행하는 분리조작과 마찬가지로 방법을 들 수 있다. 즉, 구체적으로는, 여과기, 원심분리기, 침강분리장치, 부상분리장치 혹은 이들을 조합시킨 공정에 의해 연속식 및/또는 회분식의 분리조작을 실시할 수 있다.

(3) 건조과정

건조공정에서는, 가교폴리머에 함유되는, 가교반응용매 및/또는 추출용매를 건조시킴으로써, 실질적으로 용매를 함유하지 않는 가교폴리머를 제조하는 것이 가능하다. 건조조작은, 진공계, 상압계, 가압계중 적어도 1개 이상의 압력조건하에 있어서 실시하는 것이 가능하다.

구체적으로는, 예를 들면, 열풍이송형 건조기, 재료혼합형 건조기(유동층건조기 등), 재료반송 및 정착형 건조기, 원통건조기, 적외선건조기, 마이크로파건조기, 과열증기건조기 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 장치를 이용해서, 연속식 또는 회분식의 건조조작을 행하는 것이 가능하다. 또, 본 발명의 건조공정에 사용되는 장치 및 방법으로서, '개정 6판, 화학공학편람'(편저: 사단법인 화학공학회, 발행소: 마루젠가부시킴이샤, 1999년)의 '14. 습도조절, 수냉각 및 건조' (735 내지 788쪽), '7. 교

반(421 내지 454쪽) 및 '6. 전열·증발'(343 내지 420쪽)에 기재되어 있는 것을 포함한다. 건조조작은, 가교폴리머의 착색이나 변성을 방지하기 위해, 통상, 계내의 산소농도가 저감된 조건하, 또는 산소농도가 0%인 조건하에서 실시하는 것이 바람직하고, 상기의 불활성 가스중에서 실시하는 것이 바람직하다.

건조조작을 행할 때의 가교폴리머의 온도는, 5 내지 300℃가 되도록 건조조작을 행하는 것이 바람직하다. 이 온도가 5℃미만이면, 가교폴리머의 건조에 장시간을 요한다. 한편, 300℃를 초과하면, 통상, 가교반응용매 및/또는 추출용매를 함유하고 있는 것에 의해서, 가교폴리머의 일부가 변성되어, 분자량이 저하하고, 경우에 따라서는, 착색되어, 폴리머의 품질저하를 초래한다. 이 온도는 20 내지 200℃가 바람직하고, 40 내지 150℃가 보다 바람직하며, 50 내지 120℃가 특히 바람직하다.

건조조작은, 진공계, 상압계 및 가압계의 어느 것이어도 된다. 건조조작은, 바람직하게는 0.00001 내지 5MPa, 보다 바람직하게는 0.001 내지 1MPa에서 실시한다. 압력이 지나치게 낮으면, 통상, 고진공에 대응한 장치의 설계가 곤란하다. 역으로, 압력이 지나치게 높으면, 통상, 가교반응용매가 충분히 분리되지 않는 경우가 있다. 본 발명의 건조조작에 요하는 시간은 일반적으로는 1초 내지 20시간, 바람직하게는 30초 내지 5시간, 보다 바람직하게는 1분 내지 3시간, 특히 바람직하게는 5분 내지 2시간이다. 건조에 장시간을 요하면, 통상, 대형의 장치가 필요하게 되어, 장치설계가 곤란하다. 한편, 건조시간이 지나치게 짧으면, 통상, 본 공정에 의한 가교반응용매 및/또는 추출용매의 분리가 충분히 실시되지 않을 염려가 있다.

[가교폴리숙신이미드의 이미드고리의 가수분해]

본 발명에서는, 가교폴리숙신이미드에 대해서, 가수분해조작을 행해도 된다. 이 조작에 의해, 이미드고리 구조부분을 개환해서 아스파라긴산구조를 얻는다. 여기서, 가교폴리숙신이미드는, 상기와 같이 용매가 분리된 상태에도 용매를 함유한 상태에도 된다.

가수분해조작은, 용매중에 가교폴리숙신이미드를 현탁시켜, 염기성하에서 행한다. pH는 알칼리수용액의 농도에 따라서 조절하고, 바람직하게는 pH 7.5 내지 13, 보다 바람직하게는 pH 9 내지 12로 한다. pH가 지나치게 높으면, 통상, 아미드결합의 가수분해가 생겨, 생성하는 수지의 흡수성 및 수율이 저하한다. 역으로, pH가 지나치게 낮으면, 통상, 가수분해반응이 느려, 실용적이지 않다.

가수분해조작에 사용하는 알칼리수용액은, 특히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 예를 들면, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등의 금속수산화물의 수용액; 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산리튬 등의 금속탄산염의 수용액; 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨 등의 금속탄산수소염의 수용액; 아세트산나트륨, 아세트산칼륨 등의 금속아세트산염의 수용액; 옥살산나트륨 등의 금속염의 수용액; 암모니아수 등을 들 수 있다. 이중에서, 저렴한 수산화나트륨, 수산화칼륨의 수용액이 바람직하다.

가수분해조작을 행하는 온도는, 바람직하게는 5 내지 100℃, 특히 바람직하게는 10 내지 60℃이다. 온도가 지나치게 높으면, 통상, 아미드결합의 가수분해가 일어나, 생성되는 수지의 흡수성 및 수율이 저하한다. 역으로, 온도가 지나치게 낮으면, 통상, 가수분해반응이 느려 실용적이지 않다.

가수분해조작은, 적어도 일부에 액상이 존재하는 압력이면, 상압계여도 감압계여도 되고, 단지 안정한 가수분해조작이 실시될 수 있으면 된다. 압력은, 통상, 30MPa이하로 하는 것이 바람직하며, 5MPa이하로 하는 것이 특히 바람직하다.

가수분해조작을 행하는 시간은, 반응조건에 따라서 다르나, 일반적으로 바람직하게는 1분 내지 30시간, 보다 바람직하게는 5분 내지 15시간, 더욱 바람직하게는 10분 내지 10시간, 특히 바람직하게는 30분 내지 5시간이다. 반응시간이 지나치게 짧으면, 통상, 이미드고리의 가수분해가 충분하지 않으므로, 흡수성의 저하를 일으킨다. 역으로, 반응시간이 지나치게 길면, 통상, 아미드결합부분의 가수분해도 일어나, 생성되는 수지의 흡수성 및 수율이 저하한다.

가수분해조작에 있어서의 용매는, 물 단독 또는 물과 반응매 및/또는 염류와의 혼합용매이다. 용매사용량은, 용적효율을 높이기 위해, 생성되는 고흡수성 수지의 0.5 내지 50중량배가 바람직하고, 특히 1 내지 10중량배가 바람직하다.

사용하는 반응매는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올 등의 알콜류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜 등의 글리콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 테트라하이드로퓨란, 디옥산 등의 고리형상 에테르; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N-에틸피롤리돈, N,N'-디메틸아미다졸리딘, 디메틸숏시드, 숏포란 등을 들 수 있다. 이들중에서, 가수분해생성물을 고흡수성 폴리머로서 건조할 때에, 특히 건조가 용이하며, 또, 건조 후에 고흡수성 수지내에 용제가 잔류하기 어려운 점에서, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올이 바람직하다.

또, 사용하는 염류는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 염산, 황산, 질산, 인산, 탄산, 유기숏존산, 유기카복시산 등의, 금속염 혹은 유기염기염, 산화물 등을 들 수 있다. 금속염의 금속은, 리튬, 나트륨, 칼륨, 알루미늄, 칼슘 등을 들 수 있다. 또한, 염류는, 가수분해조작의 과정에서, 계내에 산성 촉매가 중화되어 생성된 것이어도 된다.

용매중의 염류를 고려하지 않고, 물과 반응매의 2성분만으로 평가한 경우의 용매중의 물의 농도는, 바람직하게는 5 내지 100중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 80중량%, 더욱 바람직하게는 40 내지 60중량%로 한다. 물의 농도가 지나치게 낮으면, 통상, 가수분해의 진행이 느려지거나, 경우에 따라서는 계내에서 폴리머의 응집이 생겨, 교반이 곤란해지는 일이 있다. 역으로, 물의 농도가 지나치게 높으면, 통상, 계내가 결성대로 되어서 교반이 곤란해진다.

물과 염류, 또는 물, 반응매 및 염류로 이루어진 용매중에 있어서의 염류농도는, 20중량%이하가 바람직하고, 10중량%이하가 보다 바람직하다. 통상, 염류의 농도가 지나치게 낮을 경우에는, 효과가 적고, 농도

가 지나치게 높을 경우에는 염류가 제품중에 잔존하는 경우가 있다.

[가교폴리아스파라긴산계 수지의 후처리]

가교폴리숙신이미드의 이미드고리를 알칼리 가수분해반응시킨 결과 생성되는 가교폴리아스파라긴산계 수지의 후처리에 대해서는, 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 중화, 염교란, 건조, 정제, 과립화, 표면가교처리 등의 조작을 필요에 따라서 행해도 된다. 이하, 특히 중화처리 및 건조에 대해서 설명한다.

(i) 가교폴리아스파라긴산계 수지의 중화처리

가교폴리아스파라긴산계 수지의 중화처리는, 필요에 따라서 행하면 된다. 중화처리는, 가수분해반응후의 가교폴리아스파라긴산계 수지를 함유하는 반응혼합액이 소량의 pH(예를 들면, pH 7)로 되도록, 산이나 염기 등을 첨가해서 실시한다. 이 중화처리에 의해, 가교폴리아스파라긴산계 수지의 분자내에 존재하는 카복실기가 염으로 되어 있는 비율(중화도)을 조정하는 것이 가능하다. 이 중화도는 특히 한정되지 않지만, 일반적으로는, 전체 아스파라긴산잔기의 총수를 기준으로 해서, 염을 형성하는 카복실기의 비율은, 통상, 0 내지 95몰%가 바람직하고, 30 내지 80몰%가 보다 바람직하다.

중화처리의 방법은, 특히 한정되지 않지만, 가수분해반응후에, 산 및/또는 염기를 첨가해서 pH를 조정하는 방법이 일반적이다. 이 산의 구체예로서는, 예를 들면, 염산, 브롬화수소산, 요드화수소산, 황산, 아황산, 질산, 아질산, 탄산, 인산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 옥살산, 벤조산, 메탄술폰산, 트리클로로메탄술폰산, 벤젠술폰산, 톨루엔술폰산, 벤젠포스폰산 등을 들 수 있다. 한편, 사용하는 염류의 구체예로서는, 상기 알칼리수용액을 들 수 있다.

(ii) 가교폴리아스파라긴산계 수지의 건조

가교수지의 건조방법은 특히 제한되지 않는다. 건조는, 상압하 또는 감압하에 있어서, 회분식 또는 연속식 조작으로 행한다. 구체적으로는, 재료정착형 건조기, 재료이송형 건조기, 재료혼합형 건조기, 열풍이송형 건조기, 원통형 건조기, 적외선건조기 및 고주파건조기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1개의 장치를 이용해서 건조조작을 행한다. 또, 본 발명의 건조공정에 사용되는 장치 및 방법으로서, '개정 6판, 화학공학편람'(편저: 사단법인 화학공학회, 발행소: 마루젠가부시카가미샤, 1999년)의 '14. 습도조절, 수분각 및 건조'(735 내지 788쪽), '7. 교반'(421 내지 454쪽) 및 '6. 전열·증발'(343 내지 420쪽)에 기재되어 있는 것을 포함한다. 건조조작에 있어서의 재료온도는, 일반적으로, 20 내지 200℃가 바람직하고, 50 내지 120℃가 보다 바람직하다. 온도가 지나치게 높으면, 통상, 가교도의 저하가 생겨, 흡수성이 저하한다. 역으로, 온도가 지나치게 낮으면, 건조에 시간이 걸려, 대형의 장치가 필요하게 된다.

건조조작후, 고풍수성 수지중에 함유되는 용매(물을 포함)량은, 용도에 따라서 적절하게 조정한다. 고풍수성 수지 100중량부당, 바람직하게는 50중량부이하, 보다 바람직하게는 20중량부이하, 더욱 바람직하게는 10중량부이하, 특히 바람직하게는 7중량부이하, 가장 바람직하게는 5중량부이하로 한다.

이 건조처리를 실시한 고풍수성 수지에 대해서, 필요에 따라서, 또 과립화처리, 표면가교처리 등을 실시해도 된다.

[가교폴리아스파라긴산계 수지의 형상]

고흡수성 수지의 형상은, 부정형, 구형상, 입자형상, 과립상, 과립화입자, 플레이크형상, 덩어리형상, 필형상, 미분말형상, 섬유형상, 막대형상, 필름형상 및 시트형상 등, 용도에 따라 바람직한 형상을 선택해서 사용할 수 있다. 또한, 섬유형상 기재, 다공질체, 발포체 혹은 과립화물의 형상이어도 된다.

고흡수성 수지의 입자크기(평균입자크기)는 특히 한정되지 않지만, 용도에 따라서 입자크기를 조정하는 것도 바람직하다. 예를 들면, 종이기저귀용의 경우, 높은 흡수속도와 겔블록킹을 일으키지 않는 것이 요망되므로, 평균입자크기 50 내지 1,000 μ m가 바람직하고, 100 내지 600 μ m가 보다 바람직하다. 또, 예를 들면, 다른 수지에 반죽 등에 의해 편입된 형태로 사용할 경우에는, 통상, 1 내지 10 μ m가 바람직하다. 농원예용의 보수제 등에 이용할 경우에는 토양속으로의 분산성을 고려해서 100 μ m 내지 5mm가 바람직하다.

[가교폴리아스파라긴산계 수지의 사용형태]

가교폴리아스파라긴산계 수지의 사용형태는, 특히 한정되지 않고, 단독으로 혹은 다른 재료와 조합해서 사용해도 된다.

예를 들면, 가교폴리아스파라긴산계 수지를, 다른 소재와 조합된 복합체의 형태로 사용할 경우, 열가소성 수지에 반죽해서 사출성형 등에 의해 성형하는 방법, 구성수지의 모노머와 산성 폴리이미노산계 수지 및 필요에 따라서 개시제를 혼합후, 광 혹은 열 등으로 중합하는 방법, 가교폴리아스파라긴산계 수지와 다른 수지를 용제에 분산시켜, 그 분산액을 캐스트하여, 용제를 제거하는 방법, 가교폴리아스파라긴산계 수지와 프레폴리머 또는 다른 수지를 혼합후, 가교하는 방법, 가교폴리아스파라긴산계 수지와 다른 수지를 혼합후, 가교하는 방법 등이 있다.

가교폴리아스파라긴산계 수지의 성형품으로서 특히 한정되지 않고, 고풍물, 시트, 필름, 섬유, 부직포, 발포체, 고무 등으로서 사용할 수 있다. 또, 그 성형방법도 특히 한정되는 것은 아니다.

또, 가교폴리아스파라긴산계 수지는, 단독으로 혹은 다른 소재와의 조합에 의한 복합체의 형태로 사용해도 된다. 복합체의 구조는 특히 한정되는 것은 아니나, 예를 들면, 필프층, 부직포 등의 사이에 삽입해서 샌드위치구조로 하는 방법, 수지시트 혹은 필름을 지지체로 해서 다층구조로 하는 방법, 수지시트로 캐스트해서 2층구조로 하는 방법 등이 있다. 예를 들면, 가교폴리아스파라긴산계 수지를 시트형상으로 성형가공하면, 고풍성 시트(고흡수성 필름도 포함)가 얻어진다.

또한, 가교폴리아스파라긴산계 수지는, 필요에 따라, 1종이상의 다른 고풍성수지와 혼합해서 사용해도 된다. 또, 필요에 따라, 식염, 클로리달실리카, 하이트카본, 초미립자형상 실리카, 산화티탄분말 등의 무기화합물; 킬레이트제 등의 유기화합물을 첨가해도 된다. 또한, 산화제, 산화방지제, 환원제, 자외선흡

수제, 항균제, 살균제, 방공팡이제, 비료, 향료, 방취제, 안료 등을 혼합해도 된다.

가교폴리아스파라긴산계 수지는, 결합상으로도 고형물로도 사용할 수 있다. 예를 들면, 농원예용 보수재, 잘린 꽃면명제, 결방향제, 결방취제 등으로 사용할 경우에는, 결합태로 사용하고, 종이기지저귀용 흡수체 등은 고형물의 형태로 사용한다.

[가교폴리아스파라긴산계 수지의 용도]

가교폴리아스파라긴산계 수지의 용도는 특히 한정되지 않지만, 종래의 고흡수성 수지가 사용되는 용도의 어느 것이라도 된다.

구체적으로는, 예를 들면, 종이기지저귀, 생리용품, 모유패드, 1회용 면지닥는 걸레 등의 위생용품; 상처보호용 드레싱재, 의료용 언더패드, 찰찰약 등의 의료용품; 페트용 시트, 휴대용 토일릿, 결형 방향제, 결형 방취제, 고흡수성 섬유, 사용하고 버리는 주머니난로 등의 생활용품; 삼푸, 헤어세팅용 젤, 보습제 등의 화장품; 농·원예용 보수재, 잘린 꽃의 면명제, 꽃의 발포제(잘린 꽃의 고정화제), 육묘용 모판, 수경재배성장시트, 종자테이프, 유체파종용 매체, 농업용 결로방지시트 등의 농·예용품; 식품접시용의 선도유지재, 드립흡수성 시트 등의 식품포장재; 보냉재, 신선야채온반용 고흡수성 시트 등의 온반용 자재; 건축용 동결방지재료, 토목·건축용의 실링재, 실드공법의 일수방지제, 콘크리트혼화제, 가스킷, 패킹 등의 토목건축자재; 광파이버, 전자기기 등의 실링재, 통신케이블용 지수재, 잉크젯용 기록용지 등의 전기전자기기용 자재; 오니용고체, 가솔린, 유류의 탈수 혹은 수분제거제 등의 수처리제; 날염용 사이징제; 수평형성 완구; 인공눈; 서방성 비료; 서방성 농약; 서방성 약제; 습도조정제; 대전방지제 등을 들 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 가교폴리머의 연속제조방법 및 장치의 기본적 개념을 표시한 도면이다.

실시예

이하, 본 발명을 실시예를 들어서 보다 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 의해서 하등 한정되는 것은 아니다. 또, 실시예에 있어서의 물성의 평가는, 이하의 방법에 의해 실시하였다.

[가교수지중의 DMF농도의 결정]

각 가교수지중의 DMF중량농도는, 하기 장치를 함유해서 구성되는 열분석BC(가스크로마토그래프)를 이용해서 평가하였다. 분석은, 가교수지를, 하기 열분해장치에서 300℃로 급속승온함으로써, 함유되는 용매를 휘발시켜, 열분해장치에 접속된 BC를 이용해서 증발된 용매를 분리해서 정량함으로써 행하였다. 가교폴리머중의 DMF농도는, 용매를 함유한 가교폴리머중량을 기준으로 한 값이다.

열분해장치: 'PYR-2A'(상품명: 시마즈제작소)

GC컬럼: 'Chromosorb 103'(상품명: 시마즈제작소)

[흡수량의 결정]

각 흡수량은, 하기 티백법에 의해 측정하였다. 티백법에 의한 흡수량의 측정은, 흡수대상액으로서 생리식염수 및 증류수를 이용해서 행하였다.

건조된 고흡수성 수지 약 0.02g을, 부직포제의 티백(80mm×50mm)에 넣고, 대응하는 용액(생리식염수 또는 증류수)중에 담가 해당 중합체를 40분간 팽윤시킨 후, 티백을 끌어올려 10초간 용액을 떨어내고, 또, 24개의 티슈페이퍼상에서 10초간 모세관작용에 의해 해당 용액을 흡인시킨 후, 팽윤된 중합체를 함유하는 티백의 중량을 측정하였다. 그 중량으로부터, 마천가지의 조작을 티백만으로 행한 경우의 불령크중량과 고흡수성 가교중합체의 중량을 뺀 값을, 고흡수성 가교중합체의 중량으로 나눈 값, 즉, 고흡수성 수지의 단위중량당의 흡수량(g/g-고흡수성 수지)을 구하였다. 또, 생리식염수는, 0.9중량% 염화나트륨수용액이었다.

실시예 1

폴리숙신아미드(중량평균분자량: 96,000)를, 디메틸포름아미드(DMF)에 용해시켜, 폴리머농도 20중량%의 균일용액 A(폴리머용액)를 얻었다. 한편, 18중량% 수산화나트륨수용액(17.5kg)에, 냉각하에, 리신 모노클로라이드(12.0kg)를 첨가하여, 균일용액 B(가교제 용액)를 얻었다.

가교반응기는, 고압용 펌프 A에 접속된 공급라인(라인 A)과, 고압용 펌프 B에 접속된 공급라인(라인 B)이 합류하는 구조로 되어, 합류혼합부위(H)는, 스테틱믹서(내부직경: 3.4mm, 17엘레먼트)로 이루어진 혼합부 및 불소수지(PTFE)제의 다관식 관형 반응기(내부직경 10mm)로 이루어진 가교반응부로 구성되어, 송출유로(라인 C)로부터 연속적으로 가교반응생성물인 가교폴리머를 송출회수하는 구성으로 하였다.

고압용 펌프 A를 이용해서, 용액 A(폴리머용액)를 28kg/시간으로 공급유로(라인 A)에 공급하고, 고압용 펌프 B를 이용해서, 용액 B(가교제 용액)를 유량 3.9kg/시간으로 공급유로(라인 B)에 공급하였다.

상기 유량에 있어서의 가교반응기(내부온도 45℃)에서의 체류시간은 8분이며, 송출유로(라인 C)로부터는, 연속적으로, 우동형상의 겔(직경: 약 10mm)이 유출되었다. 송출유로(라인 C)의 출구에 부착된 재단장치에 의해서, 우동형상의 겔은 재단되어, 연속적으로 세립형상 겔이 제조되었다. 90분간 운전후, 5분간 샘플링을 행하였다. 또, 이 샘플링한 세립형상 겔(용매를 함유한 가교폴리숙신아미드: 2.7kg)을, 용매(물 50중량% + 메탄올 50중량%)중에서 슬러화하였다. 이어서, 교반하, 15중량% 수산화나트륨수용액을 적하하고, pH 11 내지 12로 조정하면서 가수분해를 행하였다. 이 가수분해도중에, 점도가 증가하기 시작하였으므로, 필요에 따라, 메탄올을 첨가하면서 조작을 행하였다. 12시간경과후, 7%염산수용액으로, pH 7까지 중화처리를 행하였다.

이어서, 계내에 메탄올을 가해서, 가교폴리아스파라긴산염을 침전시켰다. 용매를 따라버리고, 상기 가교폴리아스파라긴산염을 물-메탄올혼합용매로 재차 평운시켜, 슬러리화시켰다. 이 조작을 3회 반복한 후, 무수메탄올중에서 재침을 행하여, 세립형상 고체의 가교폴리아스파라긴산염을 회수하였다.

회수한 고체를, 60℃로 설정한 질소기류건조기에서 24시간 건조시켜, 가교폴리아스파라긴산염(635g)을 얻었다. 이어서, 건식 분쇄기를 이용해서 분쇄하여, 건식 분급을 행하여, 입자직경범위 100 내지 500 μ m의 분말을 회수하였다. 이 분말에 대해서, 흡수량의 측정을 행한 바, 이하의 결과가 얻어졌다.

<흡수량>

중류수에 대한 흡수량: 540g/g-고흡수성 수치

생리식염수에 대한 흡수량: 60g/g-고흡수성 수치.

실시예 2

중량평균분자량이 110,000인 폴리숙신이미드를 사용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 조작을 반복해서, 샘플링을 행하였다.

이 샘플링한 세립형상 겔(용매를 함유한 가교폴리숙신이미드: 5mm미만)중 800g을, 플라스크에 넣었다. 다음에, 추출용매로서 메탄올(300g)을 넣고, 60℃, 0.1MPa의 조건하에, 상기 세립형상 겔과 함께 교반하여, 추출조작을 행하였다. 추출조작을 개시후, 세립형상 겔은, 수축해서 고체형상으로 되고, 또, 보다 적은 입자로 서서히 분쇄되었다. 상기 조건하에서 2시간 교반후, 냉각하여 여과를 행하여, 추출액과 가교폴리머를 분리하였다. 여과시에, 메탄올(50g)을 이용해서 여과덩어리의 세정을 행하였다.

가교폴리머에 대해서, 추출용매인 메탄올량을 210g으로 변경하여 마찬가지로의 조작을 또 3회 반복한 후, 40℃에서 진공건조를 행하여, 건조된 가교폴리머(175g)를 얻었다.

이 가교폴리머에 대해서, 열분해GC분석을 실시하였다. 가교폴리머중의 DMF농도는, 1.5중량%였다.

또, 이 가교폴리머에 대해서, 가수분해시간을 4시간으로 변경한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 가수분해조작을 반복해서, 가교폴리아스파라긴산염(196g)을 얻었다. 이어서, 건식 분쇄기를 이용해서 분쇄후, 건식분급을 행하여 입자직경범위 100 내지 500 μ m인 분말을 회수하였다. 이 분말에 대해서, 흡수량의 측정을 행한 바, 이하의 결과가 얻어졌다.

<흡수량>

중류수에 대한 흡수량: 590g/g-고흡수성 수치

생리식염수에 대한 흡수량: 66g/g-고흡수성 수치.

실시예 3

중량평균분자량이 110,000인 폴리숙신이미드를 사용한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 조작을 반복해서, 샘플링을 행하였다.

이 샘플링한 세립형상 겔(용매를 함유한 가교폴리숙신이미드: 5mm미만)중 800g을, 플라스크에 넣었다. 다음에, 추출용매로서 메탄올(300g)을 넣고, 60℃, 0.1MPa의 조건하에, 상기 세립형상 겔과 함께 교반하여, 추출조작을 행하였다. 추출조작을 개시후, 세립형상 겔은, 수축해서 고체형상으로 되고, 또, 보다 적은 입자로 서서히 분쇄되었다. 상기 조건하에서 2시간 교반후, 냉각하여 여과를 행하여, 추출액과 가교폴리머를 분리하였다. 여과시에, 메탄올(50g)을 이용해서 여과덩어리의 세정을 행하였다.

이 가교폴리머를 플라스크에 넣고, 교반하, 40℃에서 진공건조를 행하여, 건조된 가교폴리머를 얻었다. 다음에, 이 가교폴리머를 100℃까지 승온하여, 1mmHg(0.00013MPa)하, 3시간 진공건조를 행하였다.

이 가교폴리머에 대해서, 열분해GC분석을 실시하였다. 가교폴리머중의 DMF농도는, 3.6중량%였다.

또, 이 가교폴리머에 대해서, 실시예 1과 마찬가지로의 가수분해조작을 반복해서, 가교폴리아스파라긴산염(198g)을 얻었다. 이어서, 건식 분쇄기를 이용해서 분쇄후, 건식분급을 행하여 입자직경범위 100 내지 500 μ m인 분말을 회수하였다. 이 분말에 대해서, 흡수량의 측정을 행한 바, 이하의 결과가 얻어졌다.

<흡수량>

중류수에 대한 흡수량: 510g/g-고흡수성 수치

생리식염수에 대한 흡수량: 52g/g-고흡수성 수치.

실시예 4

가교제로서의 헥산디아민을, 디메틸포름아이드(DMF)에 용해시켜, 헥산디아민농도 20중량%의 가교제용액 B를 제조하였다. 한편, 폴리숙신이미드(중량평균분자량 110,000)를, 수평형 반죽기를 이용해서 DMF에 용해시켜, 폴리머농도 35중량%의 균일용액 A(폴리머용액)를 제조하였다.

본 실시예에서는, 공급유로(라인 A), 공급유로(라인 B), 합류혼합부위(M) 및 송출유로(라인 C)를 구비한 장치로서, 수평형 2축식 반죽용 반응기(D = 40mm, L/D = 33)를 사용하였다.

용액 A(폴리머용액)를 14kg/시간으로 수평형 2축식 반죽용 반응기에 연속공급하여, 0.06kg/시간으로 연속공급한 가교제 용액 B와 연속적으로 혼합하여, 50℃하, 연속식 가교반응을 실시하였다(반응기에 있어서의 체류시간: 약 4분). 수평형 2축식 반죽용 반응기의 출구의 다이스트부분에는, 직경 약 4mm를 지닌 5개의 배출구가 설치되어 있고, 이 배출구로부터 연속적으로 점성이 있는 막대형상 겔로서의 가교폴리머가 배출되었다.

상기 정상온도하에서, 샘플링을 행하였다. 샘플링한 가교폴리머(용매를 함유한 가교폴리숙신이미드)중, 500g을, 플라스크에 넣었다. 다음에, 추출용매로서 메탄올(300g)을 넣고, 60℃, 0.1MPa의 조건하에, 교반하여, 추출조작을 행하였다. 추출조작을 개시후, 가교폴리머는, 수축해서 고체형상으로 되고, 또, 보다 적은 입자로 서서히 분쇄되었다. 상기 조건하에서 2시간 교반후, 냉각하여 여과를 행하여, 추출액과 가교폴리머를 분리하였다. 여과시에, 메탄올(50g)을 이용해서 여과덩어리의 세정을 행하였다.

이 가교폴리머에 대해서, 추출용매의 메탄올량을 250g으로 변경하여 마찬가지로의 조작을 3회 반복한 후, 40℃에서 진공건조를 행하여, 건조된 가교폴리머(208g)를 얻었다.

이 가교폴리머에 대해서, 열분해GC분석을 실시하였다. 가교폴리머중의 DMF농도는, 1중량%였다.

또, 이 가교폴리머에 대해서, 가수분해시간을 8시간으로 변경한 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로의 가수분해조작을 반복해서, 가교폴리아스파라긴산염(266g)을 얻었다. 이어서, 건식 분쇄기를 이용해서 분쇄후, 건식분급을 행하여 입자직경범위 100 내지 500 μ m인 분말을 회수하였다. 이 분말에 대해서, 흡수량의 측정을 행한 바, 이하의 결과가 얻어졌다.

<흡수량>

중류수에 대한 흡수량: 690g/g-고흡수성 수지

생리식염수에 대한 흡수량: 71g/g-고흡수성 수지.

비교예 1

폴리숙신이미드(중량평균분자량: 96,000; 10g)를, 디메틸포름아미드(DMF; 40g)에 용해시켜, 폴리머농도 20중량%의 균일용액 A(폴리머용액)를 얻었다. 한편, 중류수(3.4g) 및 25중량% 수산화나트륨수용액(0.74g)으로 이루어진 액체혼합물에, 리신 모노클로라이드(2.8g)를 첨가하여, 균일용액 B(가교제 용액)를 얻었다.

용액 A(폴리머용액)를 유리제의 반응기(200ml)에 넣고, 500rpm에서 교반하였다. 10분후, 용액 B(가교제 용액)를 30초에 걸쳐, 반응기내에 적하하여, 용액 A와 혼합하였다.

반응기내의 반응혼합액의 정도가 시간경과에 따라 증가하였다. 그리고, 용액 B를 적하하기 시작한 후, 약 2분후, 교반날개틀레에 생성된 겔이 생겨, 그것이상 교반은 행할 수 없었다. 또, 교반날개 및 반응기내에는 겔이 고착되어, 겔을 제거하기가 극히 곤란하였다.

[실시예 1 내지 4와 비교예 1의 비교 및 고찰]

비교예 1에서는, 가교반응시에 덩어리형상의 겔화를 일으켜, 생산성이 극히 낮았다. 대조적으로, 실시예 1 내지 4는, 높은 흡수량을 발현하는 가교폴리아스파라긴산염, 연속적으로, 높은 생산성으로 제조하는 것이 가능하였다.

또, 실시예 2 및 실시예 4에서는, 메탄올을 추출제로 이용한 추출조작에 의해, 가교반응용매인 DMF의 잔류농도가 현저하게 저감된 가교폴리머를 얻었다. 또한, 이 가교폴리머에 대해서, 가수분해조작을 실시예 1보다도 더 단시간에 실시가능한 것으로 확인되었다. 또, 실시예 2에서는, 또한 메탄올을 추출제로 이용한 추출조작과 건조조작을 조합함으로써, 가교반응용매인 DMF의 잔류농도가 현저하게 저감된 가교폴리머를 얻었다.

산업상이용가능성

이상, 본 발명의 제조방법 및 제조장치에 의하면, 높은 생산성으로, 높은 흡수량을 발현할 수 있는 가교폴리머를 연속적으로 제조하는 것이 가능하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

미가교폴리머와 가교제를 혼합해서 가교반응을 행하는 가교폴리머의 제조방법에 있어서, 한쪽의 공급유로(라인 A)로부터 공급한 액상의 미가교폴리머와, 다른 쪽의 공급유로(라인 B)로부터 공급한 액상의 가교제를, 합류혼합부위(M)에 있어서 연속적으로 혼합해서, 연속적으로 가교반응시키는 공정; 및 송출유로(라인 C)로부터 연속적으로 가교반응생성물인 가교폴리머를 송출회수하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 미가교폴리머가, 천수성 폴리머인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 천수성 폴리머가, 수용성 폴리머인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 미가교폴리머가, 고흡수성 폴리머 및/또는 고흡수성 폴리머전구체인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 미가교폴리머가, 미가교폴리아미노산유도체인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 미가교폴리아미노산유도체가, 미가교폴리숙신이미드인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 가교폴리머가, 친수성 가교폴리머인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 친수성 가교폴리머가, 수불용성 폴리머인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 9

제 7항에 있어서, 상기 친수성 가교폴리머가, 고흡수성 폴리머 및/또는 고흡수성 폴리머전구체인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 고흡수성 폴리머전구체가, 가교폴리숙신이미드이며, 상기 고흡수성 폴리머가, 가교폴리아스파라긴산인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 가교폴리머가, 가교폴리아미노산유도체인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 가교폴리아미노산유도체가, 가교폴리숙신이미드 및/또는 가교폴리아스파라긴산인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 가교제가 폴리마민을 함유하는 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 폴리마민이 리신인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서, 상기 합류혼합부위(M)가, 혼합부와 가교반응부를 포함해서 구성되고, 상기 혼합부가, 액상의 미가교폴리머와 액상의 가교제를, 연속적으로 혼합하는 부분이며, 상기 가교반응부위가, 액상의 미가교폴리머와 액상의 가교제를 연속적으로 가교반응시키는 부분인 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조방법.

청구항 16

제 1항에 기재된 방법에 의해 제조된 가교폴리머.

청구항 17

액상의 미가교폴리머를 공급하는 한쪽의 공급유로(라인 A), 액상의 가교제를 공급하는 다른 쪽의 공급유로(라인 B), 합류혼합부위(M) 및 가교폴리머를 송출하는 유로(라인 C)를 포함해서 구성되고, 또한, 상기 합류혼합부위(M)는, 상기 한쪽의 공급유로(라인 A)로부터 공급한 액상의 미가교폴리머와, 상기 다른 쪽의 공급유로(라인 B)로부터 공급한 액상의 가교제를 연속적으로 혼합해서, 연속적으로 가교반응을 행하는 기능을 지니고, 상기 송출유로(라인 C)는, 가교반응생성물인 가교폴리머를 연속적으로 송출회수하는 기능을 지닌 것을 특징으로 하는 가교폴리머의 연속식 제조장치.

청구항 18

제 1항에 기재된 방법에 의해 가교폴리숙신이미드를 제조하는 공정(1); 및 해당 가교폴리숙신이미드분자 중의 이미드고리의 적어도 일부를 연속식 또는 회분식으로 가수분해반응시킴으로써, 가교폴리아스파라긴산계 수지를 제조하는 공정(2)을 구비한 것을 특징으로 하는 가교폴리아스파라긴산계 수지의 제조방법.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 공정(1)과 공정(2)사이에서, 공정(1)에서 제조한 가교폴리숙신이미드를 연속식 또는 회분식으로 단리하는 공정(1')을 또 구비한 것을 특징으로 하는 가교폴리아스파라긴산계 수지의 제조방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 상기 가수분해반응이, pH 7.5 내지 14.0에서 행해지는 것을 특징으로 하는 가교폴리아스파라긴산계 수지의 제조방법.

청구항 21

제 18항에 기재된 방법에 의해 제조된 가교폴리아스파라긴산계 수지.

도면

도면1

